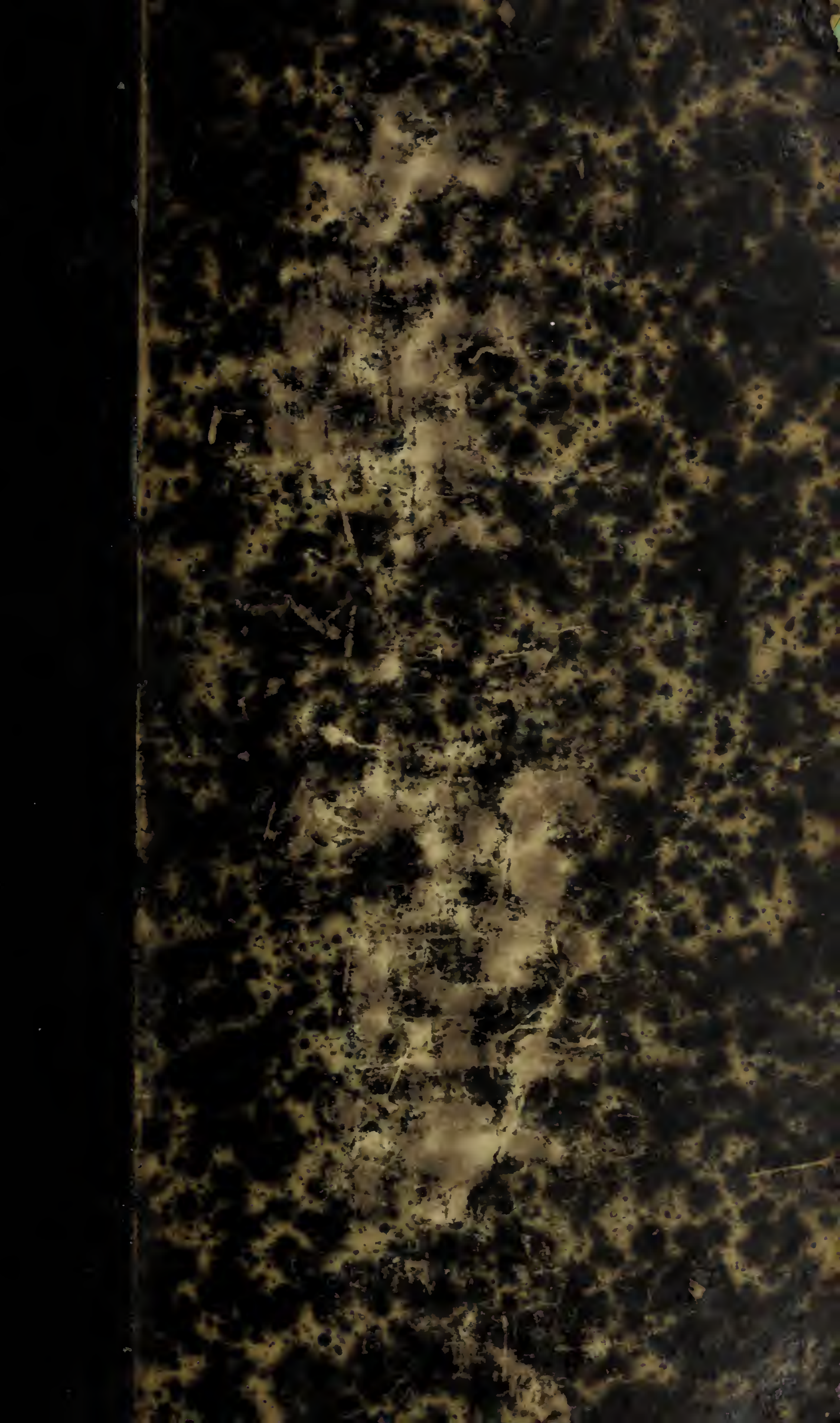








COURS
DE CHIMIE

PAR MM.

H. DEBRAY
Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
Maitre de Conférences à l'École Normale
Supérieure

ET

A. JOLY
Professeur au lycée Henri IV
Maitre de Conférences
à la Faculté des Sciences

AVEC DE NOMBREUSES FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

QUATRIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE

TOME PREMIER

MÉTALLOÏDES

—

NOTES ET PROBLÈMES



PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES
49, QUAI DES AUGUSTINS, 49
—
1883

COURS

DE CHIMIE

7027. — PARIS, IMPRIMERIE A. LAHURE
9, Rue de Fleurus, 9

COURS

DE CHIMIE

PAR MM.

H. DEBRAY ET **A. JOLY**

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des sciences
Maître de Conférences à l'École Normale Supérieure

Professeur au lycée Henri IV
Maître de Conférences
à la Faculté des Sciences

AVEC DE NOMBREUSES FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

QUATRIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE

TOME PREMIER

MÉTALLOÏDES

NOTES ET PROBLÈMES



PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES

49, QUAI DES AUGUSTINS, 49

1883

S. C. [illegible]

COURS

DE CHIMIE



NOTIONS PRÉLIMINAIRES

1. **Phénomènes physiques et chimiques.** — Les corps matériels qui nous entourent produisent sur nos sens des impressions variées, d'où résulte pour nous la connaissance de leurs *propriétés*. Ces propriétés éprouvent de nombreux changements, les uns ordinairement temporaires, mais qui, en tout cas, ne sont accompagnés d'aucun changement de poids du corps considéré, les autres permanents et toujours suivis d'un changement de poids; les premiers sont désignés sous le nom de phénomènes physiques, les autres sont les phénomènes chimiques. Quelques exemples feront mieux comprendre ce qu'il faut entendre par ces dénominations.

Chauffons une barre de fer supposée primitivement à la température de zéro, nous verrons sa longueur augmenter à mesure que sa température s'élèvera, son poids restant invariable; laissons-la revenir à la température de zéro, nous la verrons se raccourcir peu à peu et reprendre sa longueur initiale. A ce moment, elle possédera de nouveau toutes les propriétés dont elle jouissait avant l'expérience. Supposons, au contraire, qu'on expose une barre de fer à l'air humide; on la verra peu à peu se rouiller, c'est-à-dire se recouvrir d'une couche terreuse brunâtre, qu'on appelle la *rouille ;* au bout d'un temps suffisant, tout le fer aura disparu pour faire place à cette nouvelle matière. Ici le chan-

gement subi par le fer est profond et durable; la rouille n'a, en effet, ni l'éclat, ni la dureté, ni la ténacité, ni la malléabilité du fer; elle est terne, friable, et de faibles compressions la réduisent en poussière. C'est là le type du phénomène chimique; le phénomène de la variation de longueur du fer avec la température est le type du phénomène physique.

Si l'on examine avec attention les circonstances dans lesquelles le fer se transforme en rouille, on voit qu'il est nécessaire que ce métal se trouve au contact de l'eau et de l'un des éléments de l'air que nous apprendrons bientôt à connaître, l'oxygène. La matière du fer n'a pas disparu, car on peut facilement démontrer par l'expérience l'existence du fer, de l'oxygène et de l'eau dans la rouille; par conséquent l'altération éprouvée par le fer tient à ce que la matière qui le compose peut s'unir à la matière d'autres corps au contact desquels il est placé. On peut donc définir le phénomène chimique : un phénomène qui se produit au contact des corps, et d'où résulte un changement profond et durable dans leurs propriétés en même temps qu'un changement de poids. Le phénomène physique résulte, au contraire, de l'action des forces telles que la pesanteur, ou des agents impondérables (chaleur, électricité, lumière) sur les corps matériels. Ceux-ci ne peuvent donc éprouver aucun changement dans leur poids.

2. **Corps simples, corps composés.** — Il existe des corps *simples*, c'est-à-dire des corps dont on n'a pu jusqu'ici retirer qu'une seule espèce de matière; tels sont le fer, le mercure, etc. Ces corps, au nombre de 64 connus aujourd'hui, forment, en s'unissant entre eux, deux à deux, trois à trois, les nombreux corps composés répandus sur notre globe. On peut, par une expérience bien simple, mettre en évidence l'existence de corps composés. On introduit dans un petit tube de verre fermé à l'une de ses extrémités une poussière rouge, qu'on pourrait appeler *rouille de mercure*, puisqu'elle se forme à la surface de ce métal quand on le chauffe au contact de l'air, mais que l'on désigne aujourd'hui sous le nom d'*oxyde de mercure*. On chauffe assez fortement le tube de verre sur des charbons ardents (*fig.* 1), et l'on voit bientôt se déposer sur les parois supérieures et froides du tube des gouttelettes de mercure métallique. On constate également que l'air contenu primitivement dans le tube est remplacé par un gaz jouissant de la propriété de rallumer, avec une petite explosion, une allumette présentant seulement quelques points en ignition. Si l'on continue l'expérience un temps suffisant, l'oxyde de mercure disparaît com-



plètement, en se résolvant dans les deux matières dont nous venons de parler. L'oxyde de mercure est donc un corps composé. Si, au contraire, nous prenons le mercure, il nous sera impossible, à quelque épreuve que nous le soumettions, d'en tirer deux ou plusieurs matières; nous pourrons bien l'altérer au contact des autres substances, mais seulement en lui ajoutant quelque chose ou, comme on dit, en le combinant à d'autres corps. Mais alors le poids du mercure aura augmenté du poids des corps qui se sont combinés à sa propre matière.


Fig. 1.

Nous reconnaîtrons donc le *corps composé* à ce caractère, qu'il est possible d'en tirer deux ou plusieurs matières distinctes dont la somme des poids représente le poids de la substance primitive. Nous reconnaîtrons le corps simple à l'impossibilité où l'on est, dans l'état actuel de la science, de modifier ses propriétés d'une manière profonde sans lui ajouter quelque chose, c'est-à-dire sans augmenter son poids.

3. **But de la chimie.** — Le but de la chimie est donc l'étude des corps simples et des combinaisons qu'ils forment entre eux. Cette étude se compose de deux parties distinctes : la première, purement physique, comprend la description des propriétés extérieures, couleur, éclat, densité, etc. ; elle donne, en quelque sorte, le signalement du corps que l'on étudie; la seconde, bien plus étendue, fait connaître les réactions mutuelles des corps simples et composés : elle constitue la chimie proprement dite.

4. **Constitution des corps.** — Les corps matériels peuvent toujours être divisés en un certain nombre de parties; c'est en cela que consiste cette propriété générale connue sous le nom de divisibilité de la matière. Théoriquement, il semble que la matière doive être indéfiniment divisible, puisque, si petit que soit un corps, nous pouvons, par la pensée, le supposer divisé en deux ou plusieurs parties; mais l'expérience nous conduit à une conclusion tout opposée; il est impossible, en effet, d'expliquer la plupart des lois qui régissent la matière, et no-

tamment les lois des combinaisons chimiques, à moins d'admettre la matière indivisible au delà d'un certain terme. Les petits corps insécables dont on est conduit à admettre l'existence, ont reçu le nom d'*atomes* ou de *molécules ;* quoique leurs dimensions soient finies, leur degré de petitesse est tel, qu'ils échappent à nos regards armés des instruments de grossissement les plus puissants. Les corps matériels sont supposés formés par la réunion de molécules situées à de petites distances les unes des autres, et laissant, par conséquent, entre elles des intervalles intermoléculaires désignés sous le nom de pores. Cette manière d'envisager la constitution des corps permet d'expliquer facilement les propriétés générales de la matière, telles que l'élasticité, la compressibilité, etc.

TRANSFORMATIONS PHYSIQUES DE LA MATIÈRE.

5. **Changements d'états..** — La matière se présente à nous sous trois états : l'état solide, l'état liquide, l'état gazeux. L'étude des transformations physiques d'une substance simple ou composée, l'étude de ses changements d'état, constitue un point important de son histoire.

Le passage de l'état solide à l'état liquide peut être effectué soit par voie de *fusion*, soit par voie de *dissolution ;* le passage inverse est la *solidification*. On désigne sous le nom général de *vaporisation* le passage d'un corps de l'état liquide à l'état gazeux ; la *condensation* ou *liquéfaction* est le phénomène inverse.

Enfin nous devons rapprocher des changements d'état les modifications que les corps solides éprouvent dans leur structure sous l'influence de la chaleur ou des actions mécaniques.

6. **Fusion. Solidification.** — Le passage de l'état solide à l'état liquide, lorsqu'il s'effectue sous l'action de la chaleur, porte le nom de fusion.

Nous rappellerons qu'on appelle température de fusion, ou point de fusion, la température à laquelle s'effectue ce passage, température qui reste constante pendant toute la durée du changement d'état ; le point de fusion est une des données caractéristiques d'un corps.

La température de solidification d'une substance est en général la même que la température de fusion.

Il peut se faire cependant que la température d'un liquide s'abaisse au-dessous de sa température de fusion, sans que le changement d'état

se produise. On dit qu'il y a surfusion. Nous observerons ce fait particulièrement avec le phosphore, le soufre, l'eau, un grand nombre de métaux. La surfusion peut cesser sous l'influence d'actions mécaniques, le frottement d'une baguette de verre contre les parois du tube, par exemple, mais, dans tous les cas, elle cessera, comme l'ont montré les belles expériences de M. Gernez, lorsqu'on introduit au sein du liquide une parcelle solide de la substance.

7. **Détermination du point de fusion.** — On introduit dans un tube en verre mince la matière à étudier et un petit thermomètre. Le tube étant plongé dans un bain d'eau, d'une dissolution saline, de paraffine, etc., on élève graduellement la température du bain jusqu'à ce que le corps commence à fondre. Maintenant constante la température du bain, on agite le liquide du tube avec le thermomètre et on observe la température stationnaire qu'il indique.

La détermination de la température de solidification est fréquemment substituée à la détermination de la température de fusion. Elle exige quelques précautions spéciales pour se mettre à l'abri de la surfusion. Nous indiquerons, comme exemple, la méthode employée par M. Gernez pour déterminer les températures de solidification des diverses variétés de soufre.

La substance est maintenue en fusion dans un petit tube de verre à l'aide d'un bain de paraffine; puis on abaisse la température de ce dernier un peu au-dessous de la température de solidification présumée; le liquide se surfond, on détermine la solidification en introduisant dans le liquide une aiguille de verre à laquelle adhère une parcelle solide de la matière. Un petit thermomètre, plongé dans le liquide, indique la température de solidification. On recommence la même expérience en prenant comme température du bain la température maxima indiquée par le thermomètre; on observe un nouveau maximum au moment de la solidification. Au bout de deux ou trois opérations, l'écart entre la température du bain et le maximum thermométrique observé au moment de la solidification ne sera plus que d'une fraction de degré.

La détermination de la température de fusion des métaux qui fondent à température élevée, présente d'assez grandes difficultés, sur lesquelles nous reviendrons en étudiant les métaux.

8. **Vaporisation. Point d'ébullition.** — Lorsqu'on a dressé la table ou la courbe des tensions maxima des vapeurs émises par un liquide aux diverses températures, il suffit, pour avoir la *température d'ébul-*

lition normale du liquide, de calculer à quelle température la tension maxima est égale à 760 millimètres; mais le plus souvent on détermine cette température d'ébullition directement.

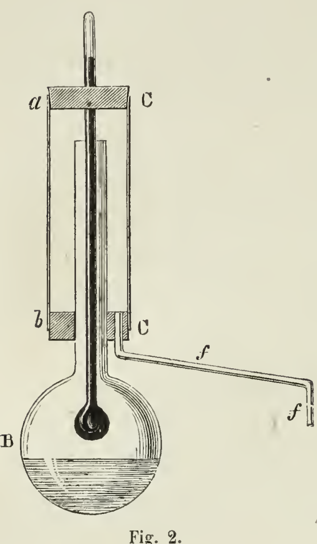


Fig. 2.

L'appareil suivant, indiqué par M. Berthelot, convient à ce genre de détermination. La figure ci-contre (fig. 2) dispense de toute description.

S'il s'agit de liquides bouillant à températures élevées, on pourra employer la méthode de MM. H. Sainte-Claire-Deville et Troost. L'ébullition du liquide est obtenue dans une bouteille en fer; dans la vapeur plonge le réservoir d'un thermomètre à air.

9. **Applications.** — Pour maintenir un corps à température constante, on s'appuie sur ce que, pendant toute la durée de l'ébullition d'un liquide, sous pression constante, la température reste invariable. On se servira avantageusement, à cet effet, d'un vase métallique sur lequel la vapeur n'aura pas d'action chimique, et en ayant soin de condenser les vapeurs de façon que le liquide retombe constamment dans la chaudière, la température du corps plongé dans la vapeur pourra être maintenue constante pendant fort longtemps. En choisissant des liquides que l'on peut se procurer purs en assez grande quantité, on disposera d'une échelle de températures assez étendue :

Éther	35°
Sulfure de carbone	45°
Chloroforme	60°,8
Alcool méthylique	66°,5
Alcool ordinaire	78°,4
Eau	100°
Alcool amylique	130°
Aniline	185°

Pour les températures plus élevées, on emploiera des bains de vapeur de mercure (360°), soufre (440°), de sélénium (665°), de cadmium (860°), de zinc (930°). On se servira à cet effet d'une bou-

teille en fer (fig. 3), fermée par un couvercle à vis et portant, soudé latéralement, un tube en fer incliné de bas en haut dans lequel s'effectuera la condensation des vapeurs. La bouteille, enveloppée d'un fourneau en terre, est chauffée avec une forte lampe à gaz. Les bouteilles sont munies les unes de tubes qui les traversent horizontalement, d'autres de tubes verticaux soudés au couvercle, immergés dans la vapeur, et dans lesquels on introduira soit des tubes de verre, de porcelaine, soit des tubes scellés dans lesquels s'effectueront les réactions.

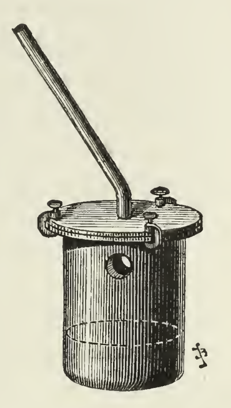


Fig. 3.

10. **Liquéfaction des gaz.** — Par refroidissement ou par compression, ou mieux, en combinant ces deux modes opératoires, on a pu faire passer à l'état liquide tous les gaz connus. Jusqu'à ces dernières années (1877), sept gaz restaient à liquéfier; on les désignait sous le nom de gaz permanents : oxygène, hydrogène, azote, bioxyde d'azote, acétylène, oxyde de carbone, hydrogène protocarboné. Les expériences de MM. Cailletet et R. Pictet ont fait disparaître ces exceptions[1].

11. **Transformations moléculaires produites par la chaleur et les actions mécaniques.** — La chaleur produit également des transformations d'un autre ordre. Ainsi le phosphore, chauffé pendant plusieurs jours à une température comprise entre 230° et 250°, passe de l'état liquide à l'état d'une masse solide rouge, très différente au premier abord du phosphore ordinaire, surtout au point de vue de sa combustibilité. On sait, en effet, que le phosphore ordinaire est le type du corps facilement inflammable; le phosphore rouge ne l'est que difficilement, mais en brûlant, les deux espèces de phosphore donnent le même produit de combustion. Le soufre présente des phénomènes analogues.

Un abaissement de température peut aussi changer la structure intime des corps solides; c'est ainsi que des ressorts d'acier trempé, très élastiques à la température ordinaire, perdaient cette propriété et devenaient extrêmement cassants pour de faibles déformations, lorsqu'on

[1] Nous donnerons, dans une note à la fin de ce volume, quelques détails sur les procédés de liquéfaction actuellement employés. Nous reporterons également à la fin du volume la détermination des densités gazeuses et l'étude des variations qu'elles subissent avec la température.

essayait de les faire fonctionner à la base température produite par l'évaporation de l'ammoniaque dans les machines Carré. Plus récemment, Fritzche a fait connaître une transformation de l'étain, fréquemment éprouvée par ce métal lorsqu'il est soumis au froid rigoureux des hivers de la Russie, mais qui n'était pas connue des savants. Un bloc d'étain de Banca devient cristallin dans toute sa masse et prend un aspect basaltique, par suite du travail moléculaire qui accompagne ce changement; il se forme, au milieu de la masse métallique, des cavités assez considérables, dont quelques-unes mesurent un volume de plus de 100 centimètres cubes.

Les chocs modifient profondément la cohésion; on en trouve un exemgle remarquable dans les changements de structure et de ténacité éprouvés par le fer soumis à des ébranlements réitérés. Les essieux des voitures récemment forgés offrent, quand on les brise immédiatement, une cassure *lamellaire;* ils présentent au contraire une cassure *grenue*, semblable à celle que présente le sucre, quand ils ont servi pendant longtemps: ce changement dans la texture du fer correspond à une diminution considérable dans la ténacité et dans sa résistance à la rupture; aussi l'essieu qui sert depuis longtemps peut-il se rompre sous un effort bien plus petit que celui qu'il pouvait supporter à l'origine. C'est pour cette raison que les ponts suspendus, en fils de fer, perdent de leur solidité avec le temps, sous l'influence des mouvements oscillatoires du tablier qu'ils supportent.

12. **Dissolution. Sursaturation.**—Beaucoup de corps mis en présence de liquides convenables s'y dissolvent comme le sucre se dissout dans l'eau; les molécules du solide se trouvent alors également réparties dans toute la masse du liquide. Le corps solide éprouve ainsi une véritable fusion ou un changement d'état qui n'altère pas sa substance, car il est généralement facile de le retirer du liquide avec tous ses caractères primitifs. Un litre d'eau ou d'un autre liquide ne peut, à une température donnée, dissoudre qu'un poids déterminé d'une substance soluble en excès, quel que soit le temps du contact; le liquide est alors *saturé*. En général la solubilité croît avec la température.

Si le dissolvant s'évapore, si la température s'abaisse, la solution saturée laisse déposer le corps solide qu'elle contenait. Cependant il peut se faire qu'il ne se dépose aucune parcelle de la matière solide: la solution est dite sursaturée. Elle est dans un état d'équilibre instable, la sursaturation pourra cesser sous l'influence d'actions mécaniques, et dans tous les cas, comme pour la surfusion, par l'introduction au sein

du liquide d'une parcelle de la substance solide. Nous reviendrons sur ce sujet, avec plus de détails, à propos des sels.

13. **Dissolution des gaz.** — Les gaz se dissolvent dans les liquides, et le poids de gaz dissous par l'unité de volume d'un liquide dépend de la nature du liquide, de la nature du gaz et de la température.

1re Loi. — *Le poids de gaz dissous, à une température donnée, par l'unité de volume d'un liquide, est proportionnel à la pression que ce gaz exerce à la surface du liquide après la dissolution.*

Entre le poids p de gaz dissous par l'unité de volume d'un liquide, le volume V du gaz à 0°, la pression H après la dissolution, la densité d, et le poids a de l'unité de volume d'air, on a la relation :

$$p = \mathrm{V}ad\frac{\mathrm{H}}{760}.$$

Le poids étant proportionnel à la pression,

$$p = \mathrm{KH},$$

on déduit immédiatement :

$$\mathrm{V} = \mathrm{K}\frac{760}{ad} = \alpha.$$

Cette constante α *est le coefficient de solubilité*, et la loi peut s'énoncer ainsi : *A une température donnée, l'unité de volume d'un liquide dissout un volume d'un gaz qui, mesuré à 0°, sous la pression finale après la dissolution, est une constante.*

Ainsi 1 litre d'eau à 0° dissolvant $0^l,04114$ d'oxygène mesuré à 0° et sous la pression de 760^{mm}, dissoudra encore le même volume d'oxygène sous des pressions de 2, 3, etc. atmosphères, à condition que ce volume soit mesuré aux pressions de 2, 3, etc. atmosphères. Le nombre 0,04114 sera dit le coefficient de solubilité de l'oxygène.

Si la température du dissolvant s'élève, le volume du gaz dissous, mesuré à 0° et sous la pression finale apres la dissolution, variera.

A 0°, le coefficient de solubilité de l'oxygène est. . . .	0,04114
A 20°, il n'est plus que.	0,02833

On peut dire, en général, que la valeur de ce coefficient décroît à mesure que la température s'élève ; l'eau ne retient, en effet, dans le voisinage de 100°, que les gaz avec lesquels elle contracte des combi-

naisons chimiques. (Ex. Acide chlorhydrique, iodhydrique.) Le tableau suivant met en évidence ce fait du décroissement de la solubilité pour les principaux gaz.

COEFFICIENTS DE SOLUBILITÉ DES PRINCIPAUX GAZ DANS L'EAU

TEMPÉRATURE	AZOTE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE	ACIDE CARBONIQUE	OXYDE DE CARBONE	PROTOXYDE D'AZOTE
0	0,02035	0,01930	0,04114	1,7967	0,03287	1,3052
5	0,01794	0,01930	0,03628	1,4497	0,02920	1,0954
10	0,01607	0,01930	0,03250	1,1847	0,02635	0,9196
15	0,01478	0,91930	0,02989	1,0020	0,02432	0,7778
20	0,01403	0,01930	0,02838	0,9014	0,02312	0,6700
TEMPÉRATURE	GAZ DES MARAIS	GAZ OLÉFIANT	HYDROGÈNE SULFURÉ	ACIDE SULFUREUX	AMMONIAQ.	AIR ATMOSPHÉRIQ.
0	0,05449	0,2563	4,3706	79,784	1049,6	0,02471
5	0,04885	0,2153	3,9652	67,485	917,9	0,02179
10	0,04372	0,1837	3,5858	56,647	812,8	0,01953
15	0,03909	0,1615	3,3012	49,035	743,1	0,01822
20	0,03499	0,1488	3,9053	39,374	654,0	0,01704

2[e] Loi. — *Lorsqu'un mélange de plusieurs gaz est en présence d'un liquide, chacun d'eux se dissout comme s'il était seul dans le mélange.*

La connaissance des coefficients de solubilité, de la composition du mélange, du volume et de la pression initiale, du volume final de l'atmosphère gazeuse, permettra de calculer le volume de chaque gaz dissous par l'unité de volume du liquide, la composition de l'atmosphère gazeuse à la surface du liquide et sa pression.

14. **Application.** — Pour bien faire comprendre l'usage de ces lois, nous allons rechercher la composition du mélange d'oxygène et d'azote dissous dans l'eau, par son contact avec l'air atmosphérique considéré comme mélange.

L'oxygène formant à peu près le 1/5 du volume de l'air et l'azote les 4/5, on peut supposer que chacun d'eux occupe tout l'espace offert à l'atmosphère, à la pression de 1/5 de 760 millimètres pour l'oxygène, et de 4/5 de 760 millimètres pour l'azote.

Si α et β sont respectivement les coefficients de solubilité de l'oxygène et de l'azote,

les volumes des gaz dissous seront :

$$\alpha \text{ sous la pression } \frac{1}{5} \times 760$$

$$\beta \quad \text{»} \quad \frac{4}{5} \times 760$$

ou, sous la pression de 760 millimètres,

$$\frac{\alpha}{5} = 0{,}0082 \qquad \frac{4\beta}{5} = 0{,}0163,$$

et le rapport des volumes d'azote et d'oxygène dissous sera :

$$4\frac{\beta}{\alpha} = \frac{4 \times 0{,}0163}{0{,}04114} = 1{,}98,$$

c'est-à-dire très voisin de 2.

La composition du gaz dissous est donc en volumes :

Oxygène. . . .	0,0082	ou en centièmes :	Oxygène. . . .	33,7
Azote.	0,0163	—	Azote.	66,3
	0,0245			100,0

Les nombreuses analyses de l'air extrait de l'eau, effectuées par divers chimistes depuis Gay-Lussac et de Humboldt, vérifient très suffisamment ce résultat de la théorie; elles montrent en outre que la composition de cet air est toujours la même aux diverses températures, d'où résulte que le rapport des coefficients de l'azote et de l'oxygène est indépendant de la température. Ce dernier point a surtout été établi par les expériences de R. Bunsen. Il faut remarquer que, si la composition de l'air contenu dans l'eau est la même à tous les points de l'échelle thermométrique, il n'en est pas de même de la quantité qui y est dissoute; celle-ci diminue nécessairement avec les coefficients de solubilité et dans le même rapport.

La première des lois de la solubilité des gaz dans les liquides a été énoncée en 1803, par Henry, de Manchester. Depuis, elle a été vérifiée par plusieurs expérimentateurs, et notamment par M. Bunsen, auquel nous avons emprunté les coefficients de solubilité indiqués dans le tableau ci-dessus; la seconde est due à Dalton, qui l'a fait connaître en 1805.

15. **Solutions gazeuses sursaturées.** — De l'eau de Seltz, c'est-à-dire une dissolution d'acide carbonique dans l'eau, saturée sous la pression de 5 à 6 atmosphères, abandonne immédiatement à l'air une grande partie de son acide carbonique ; elle en retient cependant plus

qu'elle n'en dissoudrait sous la pression atmosphérique; elle est sursaturée.

La sursaturation est détruite si on agite le liquide avec une baguette de verre, si on introduit un corps poreux qui a condensé à l'air libre des gaz à sa surface. Si, comme l'a fait M. Gernez, qui a très ingénieusement étudié ce phénomène, on place une telle dissolution dans un vase de verre lavé à la potasse, à l'alcool, à l'eau distillée de façon à détruire toutes les poussières à sa surface intérieure, et enlever l'air adhérent aux parois, la solution pourra être conservée dans le vide sans qu'il se dégage une bulle gazeuse; le gaz s'échappe par la surface libre du liquide. Le phénomène est assimilable à l'évaporation d'un liquide surchauffé, qui ne bout, c'est-à-dire n'est le siège d'une vaporisation brusque dans toute sa masse, que si l'on introduit à l'intérieur du liquide une atmosphère gazeuse artificielle.

Comme toute autre dissolution, une solution gazeuse est donc susceptible d'être sursaturée.

16. **Cristallisation.** — Lorsque la cause qui a produit la liquéfaction ou la vaporisation cesse d'agir, les molécules se groupent de nouveau et forment, en général, des solides convexes terminés par des faces planes et de forme géométrique régulière, qu'on désigne sous le nom de *cristaux*. Ce passage de l'état liquide ou gazeux à l'état solide est appelé *cristallisation*.

17. **Divers modes de cristallisation.** — 1° *Par fusion.* — Si on laisse refroidir lentement une substance fondue, il se forme dans le sein de la masse liquide, sur les parois du vase qui la contient et à la surface, des cristaux souvent très nets et très volumineux, que l'on met en évidence en faisant écouler, à un moment donné, le liquide intérieur. Pour cela, quand on juge que la partie solidifiée est suffisante, on perce la surface de deux ouvertures : l'une pour l'écoulement du liquide, l'autre pour la rentrée de l'air qui doit prendre la place du fluide écoulé.

On fait d'ordinaire l'expérience sur le soufre ou sur le bismuth; dans ce dernier cas, on perce les deux trous dans la couche supérieure au moyen d'un fer rougi.

2° *Par sublimation.* — Certains corps, comme l'arsenic, passent, sans fondre, de l'état solide à l'état de vapeurs; le refroidissement lent de ces vapeurs détermine la cristallisation. On fait l'expérience sur l'arsenic; on introduit une certaine quantité de ce corps dans une cornue de terre, de manière à la remplir au quart au plus. On chauffe sur des

charbons ardents le fond de la cornue, l'arsenic se réduit en vapeurs qui vont se condenser sur les parois supérieures et dans le col de la cornue, et y forment une abondante cristallisation. On laisse refroidir la cornue et on la brise de manière à séparer le fond de la partie supérieure, où sont les cristaux.

On donne le nom de sublimation à ce passage direct de l'état solide à l'état de vapeurs ; de là le nom que porte cette méthode que l'on emploie pour obtenir un assez grand nombre de substances à l'état de cristaux. Ex. : iode, sel ammoniac, camphre, bichlorure de mercure.

3° *Par dissolution.* — Les matières solubles dans un liquide s'y dissolvent plus rapidement quand le liquide est chaud que lorsqu'il est froid ; très souvent même la quantité de matière dissoute est d'autant plus considérable que la température de dissolution est plus élevée. Dans ce cas, le refroidissement du liquide *saturé du sel* à une température élevée amenant nécessairement le dépôt d'une partie de la matière, celle-ci se dépose sur les parois du vase, en cristaux d'autant plus volumineux que le refroidissement a été plus lent. La plupart des sels solubles dans l'eau peuvent y cristalliser de cette façon; mais il en est quelques-uns, comme le sel de cuisine ou sel marin, qui sont aussi solubles à froid qu'à chaud ; on ne les obtient cristallisés que par l'évaporation d'une portion du liquide préalablement saturé de sel. C'est de cette manière que, dans les pays chauds, on retire le sel marin de l'eau de la mer. La première méthode est connue sous le nom de *méthode par refroidissement*, la seconde sous le nom de *méthode par évaporation*.

On doit à Ebelmen une application très remarquable de la méthode par évaporation à la reproduction d'un certain nombre de minéraux cristallisés. Il dissolvait dans l'acide borique fondu, ou dans du borax, un oxyde tel que l'alumine, et évaporait l'acide borique ou le borax en soumettant le mélange à la chaleur continue et intense d'un four à porcelaine ; l'alumine se déposait alors peu à peu de sa dissolution en cristaux identiques à ceux de l'alumine naturelle ou *corindon*. L'alumine mélangée à une proportion convenable de magnésie donne dans les mêmes circonstances le *rubis spinelle*, qui est une combinaison cristallisée d'alumine et de magnésie.

18. **Remarques sur la cristallisation.** — On voit très souvent se former dans les flacons contenant une dissolution en contact d'un excès de sel, de beaux cristaux ou quelquefois même un seul cristal, après

un temps très long, aux dépens de ceux, beaucoup plus petits, qui existaient primitivement au fond du vase; de même, certains précipités amorphes se transforment à la longue en cristaux parfois très nets et très volumineux. C'est la variation incessante de température éprouvée pendant un temps suffisamment long par le dissolvant, qui détermine ce phénomène (Debray).

Si, en effet, la température s'élevant, la substance amorphe ou cristallisée en contact avec le liquide s'y dissout davantage, un refroidissement du même liquide entraîne nécessairement la cristallisation d'une partie de la substance dissoute, un réchauffement détermine la dissolution d'une nouvelle partie de la substance amorphe ou des petits cristaux plus faciles à dissoudre que les gros[1], et un nouveau refroidissement donne lieu à un dépôt de matière qui sert soit à grossir les cristaux déjà existant ou en former d'autres. De sorte que, par une série continue de variations de température, une matière amorphe au contact d'un liquide, qui en dissout même de très petites quantités, doit se transformer peu à peu en cristaux, et si l'opération continue un temps suffisant, ces cristaux doivent diminuer de nombre en grossissant. En effet, en chauffant à 100° et refroidissant ensuite lentement, un grand nombre de précipités amorphes (carbonates, sulfures) au contact de liquides appropriés, H. Sainte-Claire Deville et M. Debray ont pu les obtenir cristallisés et reproduire un grand nombre d'espèces minérales.

19. **Systèmes cristallins.** — Chaque corps, en cristallisant, affecte une ou plusieurs formes régulières qui lui sont particulières; la connaissance de ces formes est du plus haut intérêt pour le chimiste, parce qu'elle suffit souvent, à elle seule, pour caractériser un corps. Nous ne pouvons traiter ici ce sujet que d'une manière très sommaire, renvoyant pour plus de détails aux traités de minéralogie.

Les cristaux d'un même corps ne sont pas tous identiques, mais ils peuvent se rattacher à une *forme type*, dont ils dérivent par des modifications simples, réglées par la *loi de symétrie* de Haüy, qui peut s'énoncer ainsi : *Une modification effectuée sur l'une des parties d'un*

[1] Deux cristaux semblables, isolés au milieu d'un liquide, présentent à ce dissolvant des surfaces proportionnelles au carré de leurs dimensions homologues. Leurs poids étant proportionnels aux cubes de ces mêmes dimensions, on voit de suite que, dans des circonstances identiques, un cristal d'un poids donné doit mettre plus de temps à se dissoudre qu'un certain nombre de cristaux de même poids total, parce que la rapidité du phénomène est nécessairement dépendante de l'étendue de la surface de contact du corps solide et du liquide (Deville).

cristal doit affecter de la même manière toutes les parties identiques de ce cristal. Un exemple fera suffisamment comprendre l'application de cette loi. Supposons d'abord un cube (*fig.* 4); on peut le modifier en remplaçant un sommet par une facette triangulaire *abc*. Cette facette, devant également affecter les parties identiques du cristal, devra être également inclinée sur les trois faces du cube qui se coupent au point A; de plus, les huit sommets du cube étant identiques, nous devrons retrouver cette même facette à la place de chacun de ces sommets. Le solide ainsi obtenu n'est donc plus un cube, c'est un cubo-octaèdre; en se développant, les 8 facettes triangulaires *abc* feraient disparaître les faces du cube, et l'on obtiendrait un solide dont les 8 faces sont des triangles équilatéraux; c'est l'octaèdre régulier. On dit que ces deux solides appartiennent au *système cubique.* On entend, en effet, sous cette dénomination, *l'ensemble des formes qui peuvent dériver du cube par des modifications symétriques.*

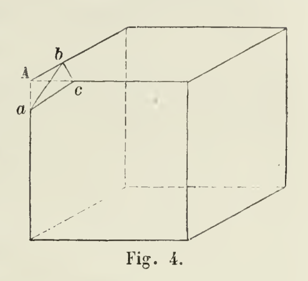


Fig. 4.

On sait depuis Haüy que toutes les formes cristallines peuvent être dérivées, conformément à la loi de symétrie, de six types correspondant à six systèmes cristallins :

1° Système cubique (cube),
2° Système quadratique (prisme droit à base carrée),
3° Système orthorhombique (prisme droit à base rhombe),
4° Système rhomboédrique (rhomboèdre ou prisme hexagonal régulier),
5° Système clinorhombique (prisme oblique à base rhombe),
6° Système triclinique (prisme doublement oblique).

Les axes de la forme type du système cubique sont parallèles aux trois dimensions : on a ainsi trois axes rectangulaires et égaux. Comme formes dérivées, nous signalerons l'octaèdre régulier (alun, acide arsénieux) (*fig.* 5); le dodécaèdre rhomboïdal (phosphore) (*fig.* 6).

Les axes du système quadratique sont également parallèles aux 3 dimensions du solide type : 3 axes rectangulaires, dont deux sont égaux. Les *formes fondamentales* des diverses substances appartenant à ce système sont déterminées par le rapport de l'axe vertical à un des axes de la base. Ex : Acide titanique (rutile), acide stannique.

Dans le système orthorhombique, les axes sont les diagonales de la base rhombe et l'arête verticale : 3 axes rectangulaires inégaux.

Une forme fondamentale sera déterminée par l'angle du losange de de base et le rapport de l'axe vertical à la grande diagonale de cette base. Ex. : Soufre, acide arsénieux prismatique.

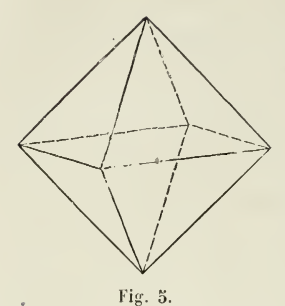


Fig. 5.

Les faces du rhomboèdre sont des rhombes ou losanges égaux : les deux angles trièdres *aa* ont leurs trois faces égales et les dièdres égaux ; on place verticalement la droite *aa* : c'est le grand axe du rhomboèdre. Si on joint les milieux des droites qui joignent deux sommets *e* consécutifs, on obtient un hexagone régulier dont le plan est perpendiculaire au grand axe en son milieu *o*. Les diagonales de cet hexagone constituent un système de 3 axes égaux et également inclinés l'un sur l'autre (*fig.* 7.)

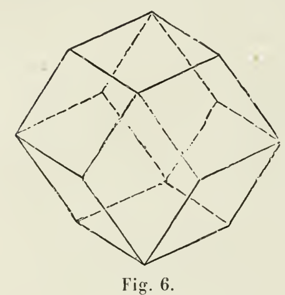


Fig. 6.

On prend quelquefois, comme forme type, le prisme hexagonal régulier qui peut être dérivé du rhomboèdre en coupant les 6 arêtes *ee* par des plans parallèles au grand axe.

Un rhomboèdre est caractérisé par l'angle du dièdre *ae*.

Exemple : Carbonate de chaux (Spath d'Islande), quartz.

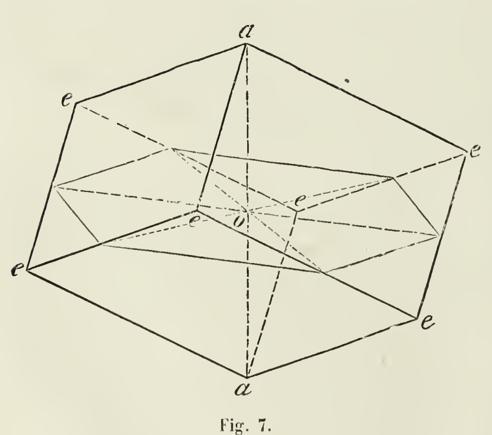


Fig. 7.

Dans le système clinorhombique, les 3 axes sont formés par les diagonales de la base rhombe et l'arête latérale : 3 axes dont 2 sont rectangulaires et le troisième oblique au plan des deux autres.

Enfin, dans le dernier système, dont le type est un parallélipipède oblique, à base de parallélogramme, les 3 axes sont parallèles aux arêtes du solide primitif, c'est-à-dire qu'il y a trois axes obliques et inégaux.

20. **Remarque** — Les cristaux ne sont pas des solides géométriquement réguliers; il est facile de montrer qu'il n'en peut être ainsi dans la nature, et d'assigner la différence qui existe entre la forme véritable d'un cristal et la forme régulière à laquelle ce cristal se rapporte.

Supposons pour un instant un cristal ayant la forme du cubo-octaèdre, que nous avons obtenu en remplaçant les huit sommets du cube par des facettes triangulaires. Dans ce solide supposé régulier, les angles formés par les faces correspondantes sont égaux entre eux, et de plus, les dimensions des faces sont les mêmes. Mettons ce cristal, que nous supposerons être de l'alun, dans une dissolution concentrée de ce sel, nous le verrons augmenter de dimensions; les nouvelles faces seront toujours parallèles aux anciennes, mais l'épaisseur du dépôt ne sera pas la même dans tous les sens, puisque la face sur laquelle le cristal est posé ne participe pas au développement des autres parties. Le solide ainsi accru cesse d'être un solide géométrique régulier, mais il conserve néanmoins les mêmes inclinaisons de faces que ce solide. Ce que nous venons de dire suffit évidemment pour nous faire comprendre que les cristaux naturels ou artificiels ne peuvent présenter à la fois la régularité dans les dimensions et dans les inclinaisons; cette dernière se retrouve seule dans le cristal et permet de remonter à la forme typique régulière dont le cristal dérive. Ainsi, dans le cubo-octaèdre, les petits triangles qui remplacent les sommets du cube, pas plus que les octogones formés par les faces du cube, ne sont égaux entre eux, mais les inclinaisons des facettes sur les trois plans du solide primitif sont toutes égales : les faces du solide primitif sont également rectangulaires deux à deux. Un cristal qui remplit ces conditions appartient au système cubique; il est facile en effet de démontrer qu'un solide analogue dérivant du prisme droit à base carrée, par exemple, ne posséderait pas les mêmes propriétés, et de voir en quoi il différerait du cubo-octaèdre régulier. On peut supposer (*fig.* 8) que le sommet A du prisme soit remplacé par une face triangulaire; mais cette face *abc*, également inclinée sur les

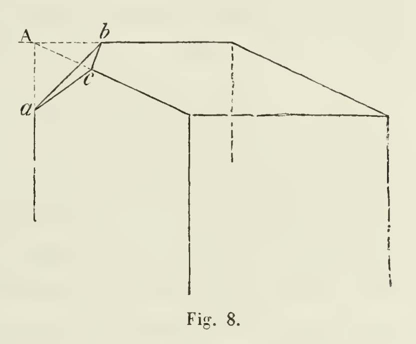


Fig. 8.

deux faces verticales du prisme, ne s'inclinera point de la même manière sur la base supérieure. En effet, des trois arêtes partant du point A, les deux horizontales sont égales, la verticale a une valeur différente. La pyramide A*abc* n'est donc plus régulière; les côtés A*b*, A*a* et A*c* seront respectivement proportionnels aux côtés correspondants du prisme. Chaque sommet sera remplacé par une facette analogue; seulement, des vingt-quatre angles dièdres correspondant aux arêtes analogues de *ab*, *ac*, *bc*, seize seront égaux entre eux; les huit autres seront également égaux entre eux, mais ils seront différents des premiers.

Ce que nous venons de dire montre que la mesure des angles suffit à elle seule pour établir le type auquel il convient de rapporter un cristal, lors même que le développement exagéré de certaines parties semblerait l'en éloigner.

21. **La cristallisation est un moyen de purifier les corps.** — On fait en général cristalliser les diverses substances solides que l'on emploie dans les arts chimiques, parce que cette opération les débarrasse de la majeure partie des substances étrangères qu'elles peuvent contenir. Ainsi, par exemple, le salpêtre brut (azotate de potasse impur) livré aux raffineurs contient une notable proportion de sel marin que l'on sépare de l'azotate en dissolvant le mélange dans l'eau bouillante. Le salpêtre, bien moins soluble à froid qu'à chaud, cristallise par refroidissement; le sel marin, à peu près également soluble à toutes les températures, reste dans la liqueur qui porte le nom d'*eau mère*. Toutefois cette première cristallisation ne donne pas du salpêtre absolument pur, parce que les diverses couches de molécules dont l'ensemble constitue le cristal, emprisonnent une petite quantité du liquide où se sont formés les cristaux. Ce liquide, ou *eau d'interposition*, contient naturellement du sel marin, et plus généralement toutes les substances étrangères mélangées au produit principal. Mais on voit qu'une nouvelle cristallisation dans l'eau pure permettra d'obtenir des cristaux beaucoup plus purs, puisque la petite quantité de matières étrangères qu'ils contiennent se répandra dans tout le liquide où s'effectue la cristallisation; on devra agiter le liquide pendant toute la durée de la cristallisation, afin d'empêcher la production de cristaux volumineux qui retiennent toujours proportionnellement plus d'eau d'interposition que les petits. Toutefois la cristallisation ne peut séparer les corps *isomorphes*.

22. **Dimorphisme.** — Un même corps peut affecter deux formes

cristallines incompatibles, c'est-à-dire appartenant à des systèmes différents ou dérivant, dans un même système, de deux formes fondamentales différentes. C'est en cela que consiste le *dimorphisme*.

Le carbonate de chaux est dans ce cas. On le trouve en Islande sous forme de rhomboèdres volumineux (*spath d'Islande*), mais il peut aussi affecter la forme de prismes droits à base rhombe. Il constitue alors la variété connue sous le nom d'*aragonite*.

Le soufre fondu cristallise en prismes obliques à base rhombe ; par évaporation dans le sulfure de carbone, on l'obtient en octaèdres dérivant du prisme rhomboïdal droit.

L'acide arsénieux, suivant les circonstances de la cristallisation, peut revêtir deux formes : octaèdres réguliers, prismes orthorhombiques.

La silice se présente au moins sous deux formes dans la nature, toutes deux appartenant au système rhomboédrique, mais ayant comme formes fondamentales deux rhomboèdres d'angles différents : quartz, tridymite.

Enfin le carbone cristallise dans le système cubique (diamant), dans le système rhomboédrique (graphite).

23. **Polymorphisme.** — Il y a même des substances qui sont polymorphes, Tel est l'oxyde de titane, qui cristallise sous trois formes incompatibles, c'est-à-dire appartenant à trois formes fondamentales différentes. Quelquefois on entend aussi, sous le nom de polymorphisme, la propriété que possède un corps d'affecter plusieurs états moléculaires différents, qu'il soit ou non cristallisé sous chacun de ces états.

Le soufre serait alors le type du corps polymorphe ; on connaît deux espèces différentes de cristaux de soufre, auxquelles il faut joindre le soufre mou et élastique, le soufre insoluble, etc.

Le nombre des substances dimorphes ou polymorphes est fort limité: ainsi, sur les 650 à 700 espèces minérales cristallisées actuellement connues, une vingtaine au plus sont dimorphes, une seule serait polymorphe ; le nombre des sels dimorphes est peut-être encore plus restreint, de sorte que l'on peut toujours considérer la forme cristalline comme l'un des caractères les plus essentiels des diverses substances chimiques.

24. **Isomérie. Allotropie. Polymérie.** — On désigne plus généralement sous le nom d'*isomères* les corps simples ou composés qui, ayant même composition, ont aussi même équivalent. L'isomérie dans les corps simples porte plus spécialement le nom d'*allotropie*.

Les corps *polymères* sont ceux qui, ayant même composition, ont des équivalents multiples les uns des autres.

Ces dénominations ont été introduites dans la science par Berzelius.

L'étude des métalloïdes nous fournira quelques exemples de corps isomères, allotropes ou polymères. Nous étudierons le phosphore sous ses variétés allotropiques (phosphore ordinaire, phosphore blanc, phosphore rouge); l'ozone est une variété allotropique de l'oxygène. Le cyanogène a un isomère, le paracyanogène; l'acide cyanique a deux isomères, la cyamélide et l'acide cyanurique.

Mais c'est surtout en chimie organique que l'étude des corps isomères ou polymères a acquis une importance extrême.

25. **Isomorphisme.** — Deux corps sont dits isomorphes lorsque, présentant la même forme cristalline, ils peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions. Les corps isomorphes composés ont une composition chimique analogue [1].

Nous pouvons citer comme exemple l'alun ordinaire et l'alun de chrome qui, isolément, cristallisent dans le système cubique, et dont les compositions chimiques sont les mêmes; dans le second seulement, l'oxyde de chrome tient la place de l'alumine que contient le premier. Si l'on mélange en effet des dissolutions d'alun ordinaire et d'alun de chrome, on n'obtiendra qu'une seule espèce de cristaux cubiques, qui contiendront à la fois de l'alumine et de l'oxyde de chrome, dans des proportions quelconques. La composition générale de cet alun mixte sera la même que celle de l'alun ordinaire; seulement un certain nombre de molécules d'alun ordinaire seront remplacées par le même nombre de molécules d'alun de chrome.

Le sel marin et l'alun cristallisent tous deux dans le système cubique; mais si l'on mélange deux dissolutions de ces corps, on obtiendra par évaporation deux espèces de cristaux cubiques : les uns formés

[1] On dira, par exemple, que les acides chlorhydrique et iodhydrique ont la même composition chimique quoiqu'ils renferment des poids bien différents de chlore ou d'iode ou d'hydrogène, parce qu'ils résultent tous deux de l'union à volumes égaux de chlore ou d'iode en vapeur et d'hydrogène et que le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants pour chacun des deux corps.

L'acide arsénique et l'acide phosphorique contiennent un vol. de vapeur d'arsenic ou de phosphore unis à 5 vol. d'oxygène. Dans les phosphates et arséniates naturels de cuivre (libéthénite et olivénite) que l'on représente par les formules $4\,CuO,\ HO \left\{ \begin{array}{l} PhO^5 \\ AsO^5 \end{array} \right.$, il y a le même rapport entre les quantités d'oxygène contenues dans l'oxyde de cuivre, l'eau et l'acide, la seule différence consiste dans le remplacement de 31 de phosphore par 75 d'arsenic; nous verrons que ces poids sont précisément les équivalents de ces corps. C'est pour ces raisons que l'on attribue la même composition aux phosphates et arséniates, qui d'ailleurs sont isomorphes.

exclusivement de sel marin, les autres d'alun. Ces deux corps ne sont donc pas isomorphes, quoiqu'ils aient la même forme cristalline. On voit donc que l'isomorphisme suppose non seulement l'identité des formes, mais aussi la même fonction chimique, c'est-à-dire la possibilité de se remplacer, molécule à molécule, dans des composés, sans qu'il en résulte de changement essentiel dans leurs propriétés.

La découverte de l'*isomorphisme* est due à Mitscherlich ; elle est ressortie de l'étude des phosphates et des arséniates naturels, que l'on trouve associés dans la nature en toutes proportions, et dont les compositions singulières et compliquées en apparence formaient autant d'exceptions aux lois simples qui régissent le mode d'union des corps.

Parmi les groupes de substances isomorphes que nous offre l'étude des métalloïdes, nous citerons les acides arsénieux et antimonieux qui sont isodimorphes ; les chlorures, bromures et iodures métalliques ; les sulfates et les séléniates ; les sulfures, les séléniures et les tellurures.

LOIS DES COMBINAISONS.

26. Lorsque, de l'union de deux corps simples ou composés, résulte un autre corps doué de propriétés physiques ou chimiques différentes, on dit qu'il y a eu *combinaison*.

La rouille ne possède évidemment aucune des propriétés caractéristiques du fer, de l'oxygène et de l'eau qui ont concouru à sa formation ; le charbon et le soufre sont solides, sans odeur sensible ; de leur combinaison résulte un liquide très fluide, très volatil et d'une odeur repoussante, connu sous le nom de sulfure de carbone. Le sel marin est formé par la combinaison d'un gaz verdâtre, doué d'une odeur suffocante et très dangereux à respirer (le chlore), et d'un métal (le sodium) blanc comme l'argent quand il est récemment fondu, mais que l'air ou l'eau altèrent avec une extrême facilité, en donnant naissance à un produit très caustique, pouvant ronger énergiquement les chairs ; néanmoins, le sel marin ne présente aucune de ces fâcheuses propriétés ; il est même employé, comme on le sait, chez tous les peuples de la terre, comme l'assaisonnement indispensable de la plupart des aliments.

27. **Distinction entre le mélange et la combinaison.** — Dans le mélange, les corps ont conservé leurs propriétés essentielles. Supposons, en effet, qu'on soit parvenu à broyer ensemble du soufre et du cuivre, de manière à obtenir une poussière impalpable dans laquelle l'œil ne distingue plus les fragments des deux corps ; il nous sera tou-

jours possible de mettre chacun d'eux en évidence, soit à l'aide d'un microscope suffisamment puissant, soit, dans le cas particulier qui nous occupe, par des dissolvants appropriés ; le sulfure de carbone, par exemple, dissoudra tout le soufre et laissera du cuivre divisé. Il n'en serait plus de même, si l'on avait une combinaison de soufre et de cuivre ; le microscope le plus puissant n'y montrerait rien d'hétérogène, et le sulfure de carbone ne dissoudrait plus aucune trace du soufre qui y est contenu.

Mais il y a plus ; si dans un mélange les proportions peuvent être quelconques, il n'en est plus de même dans la combinaison.

28. **Loi des poids ou loi de Lavoisier.** — *Le poids d'un composé est égal à la somme des poids des corps composants.*

Avant Lavoisier on étudiait surtout les manifestations extérieures des phénomènes chimiques. C'est ainsi, par exemple, que le dégagement de chaleur et de lumière qui accompagnent un grand nombre de réactions chimiques, avaient exclusivement préoccupé les chimistes de l'école de Stahl (88).

C'est en introduisant l'usage des pesées dans l'étude des phénomènes chimiques, que Lavoisier a donné à la science une direction nouvelle. Le premier il a pu, à l'aide de la balance, poser ce principe fondamental : *Rien ne se perd*, *rien ne se crée* dans la nature. Des substances s'ajoutent, des substances se séparent, mais soit qu'elles s'ajoutent, soit qu'elles se séparent, elles conservent toujours leur poids.

29. **Loi des proportions définies.** — La combinaison ne s'effectue qu'entre des quantités déterminées de matière, c'est-à-dire que tout composé chimique contient une proportion constante et invariable des éléments qui le constituent. Ainsi l'eau est toujours formée en poids de 1 partie d'hydrogène et de 8 d'oxygène, et en volume de 2 vol. d'hydrogène pour 1 d'oxygène. Le sulfure de plomb ou galène contient 13 parties de métal pour 2 de soufre, et il est facile, en chauffant dans un creuset ces poids des deux matières, d'obtenir ce sulfure avec des caractères bien différents de ceux que présentent le soufre et le plomb à l'état de liberté. Si l'on avait mis une plus grande quantité de soufre, 3 parties, par exemple, pour 13 de plomb, 1 partie de soufre se serait volatilisée pendant la réaction, 2 seulement se seraient combinées au plomb. Inversement, si l'on chauffait ensemble 2 parties de soufre et 20 parties de plomb par exemple, la réaction aurait encore lieu ; mais en laissant refroidir lentement la matière formée, on trouverait au fond du creuset 7 parties de plomb en excès réunies en une

seule masse (culot). Le sulfure de plomb résultant de l'union des 2 parties de soufre et des 13 de plomb, étant plus léger, se serait solidifié au-dessus. Toutefois, il ne faut pas croire que deux corps ne puissent jamais s'unir que dans une seule proportion ; l'azote et l'oxygène peuvent se combiner dans cinq proportions différentes; mais ce qu'il faut bien comprendre, c'est que les cinq corps qui résultent de cette action réciproque, bien distincts les uns des autres par l'ensemble de leurs propriétés, ont tous une composition particulière bien définie, qu'il nous est absolument impossible de faire varier, dans quelques circonstances que nous les produisions. Ce fait général a été établi au commencement de ce siècle, particulièrement par Proust, et nous énoncerons la loi suivante :

Pour former un même composé, deux ou plusieurs corps s'unissent toujours dans les mêmes proportions.

30. **Lois des proportions multiples** (Dalton). — Nous avons dit que l'azote pouvait se combiner en plusieurs proportions avec l'oxygène pour former des produits caractérisés par des propriétés bien distinctes. Si nous cherchons les poids d'oxygène unis à une même quantité d'azote dans ces divers composés, nous trouvons que :

Le premier contient, pour	14	d'azote	8	d'oxygène.
Le deuxième.	14	—	16	—
Le troisième.	14	—	24	—
Le quatrième..	14	—	32	—
Le cinquième..	14	—	40	—

On voit ainsi que les quantités d'oxygène pouvant s'unir à une même quantité d'azote sont entre elles dans des rapports simples, exprimés ici par les nombres 1, 2, 3, 4 et 5. C'est en cela que consiste la loi des proportions multiples que nous allons généraliser à l'aide d'autres exemples.

On connaît cinq composés du manganèse[1], formés de la manière suivante :

Le premier contient. . . .	28	de manganése et	8	d'oxygène.
Le deuxième..	28	—	12	—
Le troisième..	28	—	16	—
Le quatrième.	28	—	24	—
Le cinquième.	28	—	28	—

[1] Nous avons omis à dessein un composé de manganèse et d'oxygène formé de 28 de métal et de $10\frac{2}{3}$ d'oxygène, parce que ce composé doit être envisagé comme une combinaison du premier oxyde et du second. Il est donc inutile d'ajouter le rapport $\frac{10\frac{2}{3}}{8}$ ou $\frac{4}{3}$ à ceux que nous venons d'énumérer.

On voit que les quantités d'oxygène sont encore dans les rapports simples exprimés par les nombres 1, 3/2, 2, 3 et 7/2.

La loi des proportions multiples s'étend également aux matières résultant de l'union en plusieurs proportions de corps composés comme les sels qui sont formés d'un acide et d'une base. Nous en donnerons seulement deux exemples.

La soude s'unit en trois proportions à l'acide carbonique ; les trois sels qui en résultent contiennent :

Le premier.	31	de soude et	22	d'acide carbonique.	
Le deuxième.	31	—	33	—	
Le troisième.	31	—	44	—	

Les quantités d'acide carbonique sont entre elles dans les rapports simples exprimés par les nombres 1, 3/2 et 2.

L'acide azotique forme avec l'oxyde de mercure trois composés.

Le premier contient, pour	54	d'acide,	108	d'oxyde rouge	de	mercure.
Le deuxième —	54	—	216	—		—
Le troisième —	54	—	324	—		—

Les quantités de base sont donc entre elles comme les nombres 1, 2, 3.

On peut donc énoncer d'une manière générale la loi des proportions multiples : *Quand deux corps (simples ou composés) se combinent en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux étant supposé fixe, les poids de l'autre seront entre eux dans des rapports simples exprimés par les nombres* 1, 3/2, 2, *etc.*

31. **Lois de Gay-Lussac.** — Un certain poids d'un corps composé contient toujours la même proportion des mêmes éléments ; mais les poids des corps simples, dont la réunion constitue les corps composés, ne sont pas forcément dans un rapport simple. Ainsi 35g,5 de chlore et 1 gramme d'hydrogène s'unissent pour donner 36g,5 d'acide chlorhydrique.

Si l'on considère, au lieu des poids, les volumes des gaz ou des vapeurs des corps simples combinés dans les corps composés, on arrive à des lois d'une simplicité remarquable, découvertes au commencement de ce siècle par Gay-Lussac.

1° *Les volumes de deux gaz ou vapeurs qui se combinent, mesurés à une même pression et à la même température, sont entre eux dans des rapports simples.*

2° *Le volume d'un gaz composé ou de la vapeur d'un corps composé est toujours dans un rapport simple avec les volumes des gaz ou vapeurs qui le constituent* (*ces volumes étant supposés mesurés à la même température et à la même pression*). Exemples :

1 volume de chlore et 1 volume d'hydrogène donnent 2 volumes d'acide chlorhydrique.
1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène donnent 2 volumes de vapeur d'eau.
1 volume de vapeur de soufre et 2 volumes d'hydrogène donnent 2 volumes d'acide sulfhydrique.
1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène donnent 2 volumes de gaz ammoniac.

Il ressort de ces exemples que si la combinaison s'effectue à volumes inégaux, il y a condensation, c'est-à-dire que le volume du composé est moindre que la somme des volumes des composants. Au contraire, si la combinaison s'effectue volume à volume, elle a généralement lieu sans condensation. La contraction est de 1/3 du volume total quand les gaz se combinent dans le rapport de 1 à 2, comme cela a lieu dans l'eau ; elle est de 1/2 si ce rapport est exprimé par les nombres 1 et 3 (gaz ammoniac). Nous aurons l'occasion de faire ressortir toute la généralité de ces énoncés dans l'étude des gaz composés.

32. **Conséquences.** — Des faits précédents il résulte nécessairement comme l'a montré Gay-Lussac, une relation simple entre la densité d'un gaz ou d'une vapeur composée et celle de ses éléments pris dans les mêmes circonstances physiques. C'est ce que nous allons faire ressortir, en prenant comme exemple l'acide chlorhydrique. Rappelons d'abord que la *densité* d'un gaz ou d'une vapeur se définit : le rapport existant entre le poids du gaz ou de la vapeur et celui d'un même volume d'air, supposé à la même température et à la même pression. Soient donc δ, D et D′ les densités respectives de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène et du chlore, et désignons, pour plus de simplicité, par d le poids du litre d'air dans les circonstances de température et de pression où nous comparons l'acide chlorhydrique et les gaz qui lui donnent naissance. Un litre d'hydrogène pèsera alors dD, 1 litre de chlore pèsera dD′; en s'unissant, ils produiront 2 litres d'acide chlorhydrique pesant $2d\delta$; on devra donc avoir l'égalité suivante :

$$dD + dD' = 2d\delta,$$

d'où l'on déduit la relation suivante :

$$\frac{D + D'}{2} = D'',$$

entre la densité du composé et celle des composants, relation qu'on exprime ainsi en langage ordinaire : *La densité de l'acide chlorhydrique est la moyenne des densités du chlore et de l'hydrogène.*

Un raisonnement du même genre ferait voir :

1° Que la densité de l'acide sulfhydrique doit être égale à la densité de l'hydrogène, augmentée de la demi-densité du soufre $\delta = D + \frac{D'}{2}$;

2° Que la densité de l'ammoniaque est égale à une fois et demie la densité de l'hydrogène, augmentée de la demi-densité de l'azote, $\delta = \frac{3D + D'}{2}$.

Il est donc possible, dans tous les cas, de déduire la densité de vapeur d'un composé de celle des composants ; ordinairement, cette densité est déterminée expérimentalement ; on peut alors, par l'accord qu'elle offre avec le résultat du calcul, vérifier la composition d'un corps. Nous aurons souvent l'occasion de faire cette vérification quand nous étudierons les corps composés.

Mais ce n'est pas le seul usage des densités de vapeurs ; on peut s'en servir pour déterminer la composition en volumes des corps dont on connaît la composition en poids. C'est ce que nous montrerons sur un exemple particulier.

La composition du protochlorure de phosphore est exprimée en centièmes de la manière suivante :

Phosphore.	22,55
Chlore.	77,45

Sa densité de vapeur est 4,742 ; on sait de plus que les densités du chlore et de la vapeur de phosphore sont 2,44 et 4,35.

Représentons comme précédemment par d le poids du litre d'air dans des circonstances de température et de pression où nous puissions considérer le chlore, le phosphore et le chlorure de phosphore comme étant à l'état de gaz, et désignons par x le volume de chlore qui s'unit à 1 litre de vapeur de phosphore pour former le protochlorure, le poids du phosphore sera égal à $4,35 \times d$ et celui du chlore à $x \times 2,44 \times d$;

et comme le rapport de ces poids est celui qui est indiqué par la composition en centièmes, on aura nécessairement, en supprimant le facteur commun d, l'équation

$$\frac{4{,}35}{x \times 2{,}44} = \frac{22{,}55}{77{,}45}$$

d'où l'on tire la valeur de x. Cette valeur étant sensiblement égale à 6, on en déduit que le chlorure de phosphore résulte de l'union d'un volume de phosphore et de 6 volumes de chlore. Pour obtenir le volume y de protochlorure qui en résulte, on exprimera comme précédemment que la somme des poids des composants est égale au poids du composé, ce qui conduit à l'équation

$$4{,}35 \times d + 6 \times 2{,}44 \times d = y \times 4{,}742 \times d$$

d'où

$$y = \frac{4{,}35 + 6 \times 2{,}44}{4{,}742} = \frac{18{,}99}{4{,}742} = 4.$$

On voit ainsi qu'un volume de vapeur de phosphore, en s'unissant à 6 volumes de chlore, donne 4 volumes de vapeurs de chlorure de phosphore.

NOMENCLATURE CHIMIQUE.

33. **Acides, bases, sels, corps neutres.** — Nous désignons, sous le nom d'*acides*, des corps tels que le vinaigre, le vitriol (acide sulfurique), ayant la propriété de rougir la teinture bleue de tournesol dans laquelle on les verse.

Les *bases* sont des composés oxygénés des métaux, dont le type est la potasse ou la soude. La dissolution de ces corps, versée dans la teinture de tournesol rougie par un acide, la ramène au bleu : la base détruit donc l'effet produit par l'acide; c'est ce qu'on exprime en disant qu'elle la neutralise.

Le produit résultant de l'union d'un acide et d'une base est un *sel*.

Enfin on désigne sous le nom de corps *neutres* ceux qui n'ont point d'action sur la teinture de tournesol, bleue ou rouge.

La teinture de tournesol ne permet de reconnaître un acide, une base ou un corps neutre, que si ces corps sont solubles dans l'eau ; nous connaissons cependant beaucoup de bases et d'acides insolubles ; nous

verrons plus tard les caractères à l'aide desquels nous constatons leur acidité ou leur basicité, quand nous étudierons les sels. Pour l'instant, acceptons la possibilité d'une telle distinction.

34. **Corps simples.** — Nous connaissons aujourd'hui 64 corps simples. Aucune règle fixe n'a présidé à la formation de leurs noms. Les uns ont conservé le nom qu'ils portaient avant l'époque où Guyton de Morveau, de concert avec Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, posa les bases de la nomenclature actuelle (1787). Tels sont le fer, le plomb, l'étain, etc. Beaucoup d'autres, découverts plus récemment, ont tiré leur nom de celui que porte leur composé le plus important; tels sont le potassium, le sodium, le calcium, trouvés dans la potasse, la soude, la chaux. D'autres, enfin, portent un nom significatif, rappelant une propriété du corps; ainsi le nom d'oxygène (ὀξύς, acide; γεννάω, j'engendre) et celui d'azote (de ἀ, privatif, et de ζωή, vie). Mais l'oxygène n'est pas le seul corps capable d'engendrer des acides, et l'azote n'est pas le seul gaz irrespirable. De pareilles dénominations ont donc des inconvénients très réels, et devraient être évitées à l'avenir.

Le nom d'un corps simple devrait avant tout être bref et sonore et se prêter facilement à la production de mots composés.

35. **Division des corps simples en métalloïdes et en métaux.** — Les métaux possèdent, quand ils sont en masse suffisante, un éclat particulier appelé *éclat métallique;* ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité; enfin, en s'unissant à l'oxygène, ils donnent naissance au moins à une base (33).

Les métalloïdes sont dépourvus de cet éclat, ils conduisent mal la chaleur et l'électricité; enfin, et c'est là le caractère qui les sépare le plus nettement des métaux, ils ne forment jamais de bases en s'unissant à l'oxygène.

Nous connaissons 15 métalloïdes et 49 métaux.

Noms des corps simples.	Symboles.	Équivalents.	Poids atomiques.
Hydrogène	H	1	1
Métalloïdes.			
Arsenic.	As	75	75
Azote.	Az	14	14
Bore.	Bo	11	11
Brôme.	Br	80	80
Carbone.	C	6	12
Chlore.	Cl	35,5	35,5
Fluor.	Fl	19	19

Métalloïdes.

Noms des corps simples.	Symboles.	Équivalents	Poids atomiques.
Iode.	I	127	127
Oxygène.	O	8	16
Phosphore.	Ph	31	31
Sélénium..	Se	39,75	79,5
Silicium.	Si	14	28
Soufre.	S	16	32
Tellure.	Te	64,5	129

Métaux.

Aluminium.	Al	13,75	27,5
Antimoine.	Sb	122	122
Argent.	Ag	108	108
Baryum.	Ba	68,5	137
Bismuth.	Bi	210	210
Cadmium..	Cd	55,8	111,6
Calcium.	Ca	20	40
Cérium..	Ce	46	92
Césium..	Cs	133	133
Chrome.	Cr	26,2	52,4
Cobalt.	Co	29,5	58,6
Cuivre.	Cu	31,75	63,5
Didymium.	Di	48	96
Erbium.	Er	170,6	170,6
Étain..	Sn	59	118
Fer.	Fe	28	56
Gallium.	Ga	35	70
Glucinium.	Gl	7	14
Indium..	In	56,7	113,4
Iridium.	Ir	98,6	197,2
Lanthane.	La	46	92
Lithium.	Li	7	7
Magnésium.	Mg	12	24
Manganèse.	Mn	27,6	55,2
Mercure.	Hg	100	200
Molybdène.	Mo	48	96
Nickel.	Ni	29,5	59
Niobium.	Nb	47	94
Or..	Au	196,2	196,2
Osmium.	Os	99,3	198,6
Palladium.	Pd	53,25	106,5
Platine..	Pt	98,3	196,7
Plomb.	Pb	103,5	207
Potassium.	K	39	39
Rhodium..	Rh	52,1	104,2
Rubidium.	Rb	85,2	85,2
Ruthénium.	Ru	52	104

Métaux.

Noms des corps simples.	Symboles.	Équivalents.	Poids atomiques.
Sodium.	Na	23	23
Strontium.	Sr	43,6	87,2
Tantale..	Ta	94	188
Thallium.	Tl	203,6	203,6
Thorium.	Th	59,5	119
Titane.	Ti	24	48
Tungstène.	W	92	184
Uranium.	U	60	120
Vanadium.	Va	51,2	51,2
Yttrium.	Y	»	»
Zinc.	Zn	33	66
Zirconium.	Zr	45	90

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS.

Les corps simples, en s'unissant entre eux, peuvent donner naissance à un grand nombre de composés qu'on a voulu désigner par des noms significatifs, c'est-à-dire capables de rappeler à l'esprit la composition et les propriétés principales de ces corps. Voici la marche qu'on a suivie pour arriver à ce but important.

NOMENCLATURE DES COMPOSÉS BINAIRES.

36. Supposons qu'il s'agisse d'un composé binaire, formé de chlore et de plomb ; on lui donne le nom de *chlorure de plomb*, c'est-à-dire que l'on fait suivre de la terminaison *ure* le radical du mot *chlore*, on ajoute ensuite le nom du métal uni au chlore. On comprend alors ce que c'est que du chlorure de cuivre, du chlorure d'argent. Le nom de chlore ainsi modifié spécifie donc le genre du composé, le nom du métal détermine l'espèce.

Le sulfure de fer est un composé de soufre et de fer ; on a pris le radical du mot latin *sulfur* pour éviter le nom peu euphonique de *sulfurure de fer*. On dit aussi phosphure de zinc, par abréviation, au lieu de phosphorure de zinc ; il ne peut évidemment en résulter de confusion. Dans les composés résultant de l'union d'un métalloïde et d'un métal, le nom du métal sera toujours mis le dernier. Exemples :

Siliciure de cuivre,
Carbure de fer.

On appelle le composé de chlore et de soufre : chlorure de soufre, le composé de soufre et d'arsenic, sulfure d'arsenic, etc. [1].

Il existe deux composés de soufre et de chlore contenant, pour une même quantité de soufre, des quantités de chlore variant dans le rapport de 1 à 2. On appelle alors le composé le moins chloré *protochlorure de soufre*, et le second, *bichlorure*. Les particules *proto*, *bi*, expriment ainsi le rapport de composition des corps.

Le soufre et le potassium forment cinq composés, dans lesquels les quantités de soufre 16, 32, 48, 64, 80, unies à 39 de potassium, sont entre elles dans les rapports exprimés par les nombres 1, 2, 3, 4, 5. On exprime les mêmes rapports dans la nomenclature, en faisant précéder le mot composé *sulfure de potassium* des particules *proto*, *bi*, *tri*, *quadri*, *quinti*.

Dans les deux chlorures de fer, le rapport des deux quantités de chlore est celui de 1 à 3/2 ; on appelle le premier chlorure, *protochlorure*, le second, *sesquichlorure*.

37. **Exceptions aux règles précédentes.** — 1° Les combinaisons des métaux entre eux portent le nom d'*alliages ;* les plus importants ont conservé le nom sous lequel ils sont connus dans les arts depuis longtemps. Ainsi, le bronze est un alliage de cuivre et d'étain, le laiton est un alliage de cuivre et de zinc. On a conservé le nom d'*amalgame* aux alliages qui contiennent du mercure.

2° Les composés gazeux résultant de la combinaison de l'hydrogène et des métalloïdes, tels que le phosphure d'hydrogène, l'arséniure d'hydrogène, sont quelquefois désignés, par certains chimistes, sous les noms d'hydrogène phosphoré, arsénié, etc. Il n'y a aucun avantage réel à employer ces dénominations ; on peut bien dire qu'elles rappellent la

[1] On était convenu de mettre en premier, en le modifiant par la terminaison *ure*, le nom du corps électro-négatif, le nom du corps électro-positif s'écrivant toujours le second.

Lorsqu'on décompose par la pile un composé binaire, le chlorure de plomb par exemple, le chlore qui se rend au pôle positif est dit *électro-négatif*, le plomb qui se rend au pôle négatif est dit *électro-positif*. Ces dénominations n'expriment pas d'ailleurs une propriété absolue, mais bien un rapport de propriété. Ainsi le phosphore est électro-négatif par rapport au fer, il est électro-positif par rapport au chlore Les métalloïdes sont électro-négatifs par rapport aux métaux.

D'après Berzelius, on peut ranger les métalloïdes dans l'ordre suivant, qui est tel qu'un corps est électro-négatif par rapport à ceux qui le suivent, et électro-positif par rapport à ceux qui le précèdent.

Oxygène, *fluor ?* *chlore*, *brome*, *iode*, *soufre*, *sélénium*, *azote*, *phosphore*, *arsenic*, *bore*, *carbone*, *tellure*, *silicium*, *hydrogène*.

propriété que possèdent ces corps d'être gazeux comme l'hydrogène, mais cette raison ne subsistant pas pour les composés liquide et solide formés par le phosphore et l'hydrogène, il faudrait toujours appeler ces deux derniers phosphures d'hydrogène. Il est bien plus rationnel de donner le même nom générique de phosphure aux trois composés.

3° L'azoture d'hydrogène était connu autrefois sous le nom d'*ammoniaque ;* les chimistes ont toujours continué à lui conserver ce nom. L'azoture de carbone est appelé *cyanogène.*

4° Plusieurs combinaisons binaires des métalloïdes ont des propriétés acides nettement marquées ; telles sont les combinaisons du chlore, du brome et de l'hydrogène, du soufre et du carbone ; on leur donne alors le nom générique d'*acides*, et l'on spécifie le composé au moyen d'un nom composé des deux radicaux des noms des métalloïdes et de la terminaison *ique*, employée comme nous allons le voir à l'instant dans la désignation des acides oxygénés. On dira donc *acide chlorhydrique*, pour désigner l'acide résultant de la combinaison du chlore et de l'hydrogène ; *acide sulfocarbonique*, pour désigner la combinaison acide du soufre et du carbone.

NOMENCLATURE DES COMPOSÉS BINAIRES OXYGÉNÉS.

38. D'après la règle établie plus haut (36), les composés binaires oxygénés devraient s'appeler *oxures :* oxure de plomb, composé d'oxygène et de plomb ; mais, à raison de l'importance spéciale attribuée à l'oxygène par Lavoisier, qui venait d'en faire connaître les propriétés principales, et pour ne pas changer les noms qu'il avait dû former pour représenter les corps dont il venait de révéler la constitution intime, on convint d'établir pour les composés de l'oxygène une nomenclature spéciale, dont voici les règles :

1° *Nomenclature des composés basiques ou neutres.* — Les composés binaires oxygénés, basiques ou neutres, sont désignés sous le nom d'*oxydes :* oxyde de plomb, oxyde d'azote. Cette règle est généralement suivie ; cependant l'usage a conservé à quelques oxydes métalliques les noms sous lesquels ils étaient désignés avant que leur composition fût connue : c'est ainsi qu'on dit potasse, soude, chaux, alumine, pour oxydes de potassium, de sodium, de calcium, d'aluminium.

Il en est de même pour l'eau, composé d'oxygène et d'hydrogène;

on n'a jamais pu songer à faire accepter, même par les savants, le nom d'*oxyde d'hydrogène* que lui assigne la nomenclature.

Si l'oxygène forme avec un même corps plusieurs composés neutres ou basiques, on les distingue entre eux, comme les composés binaires ordinaires, à l'aide des préfixes *proto*, *bi*, *sesqui*.

Ainsi, les trois premiers composés oxygénés du manganèse s'appelleront protoxyde, sesquioxyde, bioxyde de manganèse ; les oxydes de l'azote porteront les noms de protoxyde et de bioxyde d'azote.

2° *Nomenclature des composés acides oxygénés.* — Tous ces composés portent le nom générique d'acides.

Si le corps ne forme avec l'oxygène qu'un seul acide, on en indique la nature à l'aide d'un seul mot composé, formé par une abréviation du nom du corps suivi de la terminaison *ique :*

Acide carbonique,
— chromique.

Mais si l'on connaît deux acides formés par le même corps, on forme encore le nom du plus oxygéné d'après la règle qui vient d'être indiquée ; pour le moins oxygéné, on remplace la terminaison *ique* par la terminaison *eux :*

Acide sulfurique, — sulfureux,	Acide phosphorique, — phosphoreux.

Ces conventions, suffisantes à l'époque de Lavoisier, n'ont plus permis de désigner tous les composés acides quand leur nombre s'est accru. C'est ce qui est arrivé notamment quand on a découvert deux nouveaux acides du soufre, l'un intermédiaire entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, l'autre moins oxygéné que l'acide sulfureux. On a appelé le premier acide hyposulfurique, le second acide hyposulfureux. Pour désigner un acide plus oxygéné que l'acide terminé en *ique*, on le ferait précéder le nom de la préfixe *hyper* ou *per*. Exemple : acide hyperchlorique ou perchlorique. On a donc ainsi le moyen de nommer cinq acides oxygénés ; on en trouve un exemple pour les acides du chlore :

Acide hypochloreux, — chloreux, — hypochlorique,	Acide chlorique, — perchlorique ou hyperchlorique.

Ces règles suffisent, sauf quelques rares exceptions où l'on a recours à une nomenclature spéciale.

NOMENCLATURE DES SELS

39. L'acide détermine le genre du sel[1] : l'oxyde sert à déterminer l'espèce. Le nom du genre se forme en remplaçant la terminaison *ique* du nom de l'acide par la terminaison *ate*. Le sel formé par la combinaison de l'acide carbonique et de la chaux ou oxyde de calcium s'appelle donc carbonate d'oxyde de calcium ou de chaux, et les carbonates sont des sels formés par l'acide carbonique. Autres exemples : sulfate de protoxyde de fer, azotate de sesquioxyde de fer. La terminaison *eux* des acides se remplace par la terminaison *ite* dans les sels de ces acides. Ainsi le sulfite d'oxyde de cuivre est formé par la combinaison de l'acide sulfureux et de l'oxyde de cuivre. L'hyposulfite de soude contient de l'acide hyposulfureux et de la soude, etc.

Un acide et une base peuvent souvent se combiner en plusieurs proportions ; en général, l'un des composés résultants est neutre, ceux qui renferment plus d'acide sont eux-mêmes acides, ceux qui contiennent plus de base sont basiques. Les premiers pourraient être appelés simplement sels acides, les seconds sels basiques, mais il est préférable d'indiquer, au moyen des préfixes *sesqui*, *bi*, etc., qui nous ont déjà servi, le rapport de composition existant entre un sel donné et le sel neutre. C'est pourquoi nous désignerons les carbonates et les azotates cités comme exemples dans la loi des proportions multiples (28) par les noms suivants :

Carbonate neutre de soude.	(22 d'acide carbonique et	31	de soude).
Sesquicarbonate de soude..	(33 —	31	—).
Bicarbonate de soude. . . .	(44 —	31	—).

Les préfixes s'appliquant à l'acide carbonique, il est utile d'indiquer autrement qu'il s'agit de sels acides.

Azotate neutre d'oxyde de mercure.	(54 d'acide azotique et	108	d'oxyde de mercure).
— bibasique de mercure. . .	(54 —	216	—).
— tribasique.	(54 —	324	—).

40. **Remarque.** — Afin d'abréger le discours, quand un métal ne

[1] Quand on décompose un sel par la pile, l'acide se rend en effet au pôle positif; il joue le rôle d'élément électro-négatif par rapport à la base.

forme qu'un oxyde salifiable, ou qu'un seul de ses oxydes est intéressant à étudier, on supprime dans le nom du sel le mot *oxyde*, et on dit :

Azotate neutre de mercure.
— tribasique de mercure.

Mais il est bien convenu que le mot *oxyde* doit être sous-entendu.

41. **Sels doubles.** — Certains sels peuvent se combiner entre eux en proportions définies ; en général, ils ont le même acide ; on les désigne alors en faisant suivre le nom générique du sel des noms des deux bases.

Exemples :

Sulfate d'alumine et de potasse (combinaison de sulfate d'alumine et de sulfate potasse).
— de potasse et de magnésie (combinaison de sulfate de potasse et de sulfate de magnésie).

42. **Combinaison de l'eau avec les oxydes et les acides.** — On désigne ces combinaisons sous le nom d'*hydrates*. On dira hydrate d'oxyde de cuivre, hydrate de potasse (composés d'eau et d'oxyde de cuivre et de potasse) ; hydrates d'acide sulfurique ou acides sulfuriques hydratés.

43. **Nomenclature de Berzelius.** — Notre nomenclature est évidemment défectueuse en certains points, notamment à l'égard des composés binaires. Nous avons, en effet, désigné sous le nom d'acides chlorhydrique, sulfhydrique, les composés hydrogénés acides du chlore et du soufre, mais nous avons continué à désigner sous le nom de chlorure de phosphore, de chlorure de mercure, des composés pouvant jouer vis-à-vis d'autres chlorures le rôle, d'acides. Il était inutile de faire pour l'hydrogène une règle à part, et il serait bien plus rationnel de donner une terminaison identique à tous les corps doués de propriétés analogues ; Berzelius proposait de désigner par les noms de chloride hydrique, chloride phosphorique, chloride phosphoreux, chloride mercurique, les composés acides résultant de l'union de deux corps. L'analogie des composés résultant de l'union du chlore ou de l'oxygène avec le phosphore, par exemple, est tout naturellement exprimée par des dénominations analogues.

Les deux sulfures d'arsenic deviendront, l'un le sulfide arsénique, et l'autre le sulfide arsénieux, parce que ces sulfures, acides comme

l'acide arsénique et l'acide arsénieux, ont une composition et des propriétés analogues :

Chloride phosphorique,	Acide phosphorique,
— phosphoreux,	— phosphoreux.

Ces dénominations n'ont pas été adoptées, mais un autre changement, également apporté par Berzelius dans cette partie de la nomenclature et relatif à la dénomination des oxydes, a été sanctionné par l'usage. Le nombre des oxydes basiques d'un même corps étant ordinairement restreint à deux, on peut sans inconvénient leur donner la même terminaison qu'aux acides. On dira, par exemple, oxyde *ferreux* et oxyde *ferrique*, au lieu de protoxyde de fer et de sesquioxyde de fer. On dit, sulfate *ferreux*, sulfate *ferrique*, au lieu de sulfate de protoxyde de fer, sulfate de sesquioxyde de fer ; chlorure *ferreux*, chlorure *ferrique*, au lieu de protochlorure de fer, sesquichlorure de fer.

NOMBRES PROPORTIONNELS. — ÉQUIVALENTS

44. **Nombres proportionnels.** — En se combinant avec l'hydrogène le chlore ne forme qu'un seul composé, l'acide chlorhydrique, résultant de la combinaison de 1 d'hydrogène et de 35,5 de chlore.

L'oxygène et l'hydrogène forment deux composés :

L'eau.	1 d'hydrogène et 8 d'oxygène.
L'eau oxygénée.	1 d'hydrogène et 2×8 d'oxygène.

Si nous examinons maintenant les combinaisons du chlore et de l'oxygène, nous trouvons qu'il y en a cinq formées de la façon suivante :

	Chlore	Oxygène
L'acide hypochloreux.	35,5	8
L'acide chloreux.	35,5	3×8
L'acide hypochlorique.	35,5	4×8
L'acide chlorique.	35,5	5×8
L'acide perchlorique	35,5	7×8

De la comparaison de ces nombres on déduit immédiatement que si les poids 8 d'oxygène et 35,5 de chlore s'unissent séparément à un même poids 1 d'hydrogène, les poids du chlore et de l'oxygène qui se combinent sont entre eux comme 8 et 35,5 ou des multiples simples

de ces nombres. Les nombres 1,8 et 35,5 seront dits *des nombres proportionnels* de ces corps simples.

Plus généralement, si *a* représente le poids d'un corps qui s'unit séparément à des poids *b*, *c*, *d* d'autres corps simples, ces derniers s'uniront entre eux dans les rapports de *b* à *c*, de *b* à *d* ou proportionnellement à des multiples simples de ces nombres. Les combinaisons de *b* et de *c*, par exemple, seront de la forme $mb + nc$, *m* et *n* étant des nombres entiers simples.

45. **Équivalents.** — Parmi les divers systèmes de nombres proportionnels que l'on pourrait adopter, on en a choisi un dans lequel l'hydrogène est pris comme terme de comparaison ; son nombre propornel est pris égal à l'unité, et les nombres proportionnels des corps simples, déterminés d'après les considérations suivantes, prennent le nom d'*équivalents*.

Projetons dans l'eau du potassium et du sodium : l'eau sera décomposée, il se dégagera de l'hydrogène, et pour obtenir 1 gramme de ce gaz il faudra employer 39 grammes de potassium, 23 grammes de sodium. Dans l'un et l'autre cas, la liqueur sera devenue alcaline et il faudra pour la saturer, pour former un *sel neutre*, employer un même poids d'acide sulfurique. Les poids 39 de potassium, 23 de sodium, se sont combinés avec 8 grammes d'oxygène, se substituant ainsi à 1 d'hydrogène pour former des composés analogues au point de vue chimique ; ces poids de potassium et de sodium s'équivalent vis-à-vis de 8 d'oxygène et d'un même poids d'un acide quelconque.

Mettons en présence de $36^{gr},5$ d'acide chlorhydrique ces mêmes poids 39 de potassium, 23 de sodium ; il se dégagera encore 1 gramme d'hydrogène et nous pourrons, en évaporant la dissolution, obtenir des composés de chlore et de potassium, de chlore et de sodium, formés, le premier de $35^{gr},5$ de chlore et de 39 de potassium, le second de $35^{gr},5$ de chlore et de 23 de sodium ; ces deux chlorures sont neutres et cristallisés tous deux en cubes. Ici encore ces deux poids 39 et 23 peuvent se substituer l'un à l'autre vis-à-vis d'un même poids 35,5 de chlore pour donner des composés analogues.

Décomposons l'eau par un métal en présence d'acide sulfurique étendu ; pour obtenir 1 gramme d'hydrogène, il nous faudra mettre en réaction 12^{gr} de magnésium, 33^{gr} de zinc, 28^{gr} de fer, $27^{gr},5$ de manganèse, un même poids 49 d'acide sulfurique monohydraté, et les sulfates obtenus, combinés à un même poids de sulfate de potasse, formeront des composés *isomorphes*. Ces poids de métaux différents,

s'équivalent vis-à-vis de 8 d'oxygène, d'un même poids d'acide sulfurique et de sulfate de potasse pour former des composés analogues ; ce sont encore des poids équivalents.

Dans une dissolution de sulfate de cuivre plaçons une lame de fer : le cuivre sera déplacé, le fer entrera en dissolution, et pour 28^{gr} de fer dissous nous recueillerons 31^{gr},75 de cuivre. Il n'y aura ni perte d'oxygène, ni mise en liberté d'acide, et nous pourrons dire encore ici que ces poids 31,75 et 28 s'équivalent vis-à-vis de 8 d'oxygène et d'un même poids d'acide.

Sans multiplier outre mesure ces exemples, nous comprenons que l'on puisse ainsi déterminer, de proche en proche, les poids des différents métaux qui s'unissent à 8 d'oxygène ou qui, se substituant à 1 d'hydrogène, s'équivalent chimiquement.

46. **Remarques.** — Il y a lieu, cependant, de faire à ce sujet une observation importante.

On peut dire que 35,5 de chlore, 80 de brome, 127 d'iode s'équivalent vis-à-vis de 1 hydrogène, parce que ces poids de métalloïdes, en se combinant avec 1 d'hydrogène, forment des hydracides de composition chimique analogue, résultant de l'union de volumes égaux de chlore, de brome, d'iode et d'hydrogène.

En se combinant à 1 d'hydrogène, 8 grammes d'oxygène, 16 grammes de soufre formeront des composés de composition chimique analogue : 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène ou de vapeur de soufre. Ces poids s'équivalent entre eux, mais ils n'équivalent pas, à vrai dire, à 35^{gr},5 de chlore, 80 de brome, 127 d'iode. Car en aucune circonstance le chlore et le soufre ne forment de composés analogues. Il n'y a réellement d'équivalence qu'entre les poids des substances qui remplissent la même fonction chimique.

47. **Équivalents en volume.** — Comme conséquence immédiate des lois de Gay-Lussac, les volumes occupés par les poids équivalents des gaz simples et composés seront, dans les mêmes circonstances de température et de pression, des multiples simples du volume occupé par le poids équivalent de l'un d'entre eux.

Ainsi, le volume occupé par :

8^{g} d'oxygène est	5^{l},55
16^{g} soufre	5^{l},55
1^{g} d'hydrogène	11^{l},1
14^{g} d'azote	11^{l},1
9^{g} vapeur d'eau	11^{l},1
17^{g} d'ammoniaque	22^{l},2

Si donc on prend comme unité de volume le volume occupé par 8 grammes d'oxygène, les volumes des équivalents en poids des gaz ou des vapeurs seront représentés par les nombres 1, 2 pour les corps simples, 2, 4, pour les corps composés ; ce seront les *équivalents en volumes*.

Ainsi, on dit que les équivalents en volume de l'oxygène et du soufre, sont 1; de l'hydrogène et de l'azote, 2 ; de l'ammoniaque, 4, et les équivalents en volumes des métalloïdes gazeux seront :

O	1 vol.	Cl	2 vol.	Az	2 vol.
S	1 vol.	Br	2 vol.	Ph	1 vol.
Se	1 vol.	I	2 vol.	As	1 vol.
Te	1 vol.				

48. **Applications.** — Entre l'équivalent en poids E, l'équivalent en volume n, v le volume occupé par 8 grammes d'oxygène, d la densité du gaz et a le poids de l'unité de volume d'air, il existe une relation simple. Exprimant en effet que le gaz pèse E sous le volume nv, on a :

$$E = nv.a.d$$

Appliquant à l'hydrogène et représentant par δ la densité de ce dernier, on aura :

$$1 = 2va\delta$$

et divisant membre à membre :

$$E = \frac{n}{2} \cdot \frac{d}{\delta}.$$

Cette relation permettra de calculer soit l'équivalent en volume n, si on connaît la densité du gaz, son équivalent en poids et la densité de l'hydrogène, soit la densité gazeuse :

$$\frac{d}{\delta} = \frac{2\,E}{n}.$$

Si l'on convenait de rapporter les densités des gaz à l'hydrogène, ces densités $\left(\frac{d}{\delta}\right)$ seraient des multiples ou des sous-multiples simples de l'équivalent en poids :

$$\text{Pour } n=1 \quad \text{on aurait } \frac{d}{\delta}=2E$$
$$n=2 \qquad \frac{d}{\delta}=E$$
$$n=4 \qquad \frac{d}{\delta}=\frac{E}{2}$$

Pour passer de la densité rapportée à l'hydrogène à la densité rapportée à l'air, il suffira de multiplier par le nombre δ, soit 0,069.

Le calcul des densités serait simplifié si on convenait de rapporter les poids équivalents des gaz simples à 2 volumes de vapeur; la densité rapportée à l'hydrogène serait toujours égale à l'équivalent en poids.

Dans les applications cependant, lorsqu'il s'agit de calculer le volume gazeux mis en liberté dans une réaction, il est inutile de connaître la densité des gaz. Il suffit d'avoir les équivalents en poids, les équivalents en volumes des corps entrant en réaction et le volume $v = 5^{\text{lit}},55$ occupé par 8 grammes d'oxygène (Voir aux problèmes).

49. **Notations chimiques.** — Le tableau des corps simples contient, à côté de chaque nom, un symbole formé d'une ou de deux lettres pouvant servir à représenter le nom lui-même dans une écriture plus abrégée. Ainsi C représente le carbone; Ca, le calcium; Cd, le cadmium : la seconde lettre sert, comme on le voit, à écarter toute confusion.

Dans le tableau des pages 29 et 30, le symbole de chaque corps simple est suivi de son équivalent.

Supposons qu'il s'agisse du sulfure de plomb, nous pouvons représenter ce corps par la formule PbS, composée des deux symboles du plomb et du soufre; les nombres 103,5 et 16 placés, dans le tableau des corps simples, à côté de ces symboles, indiquent en outre les proportions suivant lesquelles les deux corps se combinent; ils font donc connaître la composition du sulfure de plomb.

Nous avons vu (30) que 14 parties d'azote peuvent s'unir à 8 d'oxygène ou à 16, 24, 32 et 40 de ce corps, pour donner naissance aux divers composés oxygénés de l'azote; nous représenterons le premier composé de la formule AzO, qui nous rappelle en même temps la composition du corps, puisque Az correspond à 14 et O à 8; le second composé, contenant deux fois plus d'oxygène, se représentera par la formule AzO^2, l'exposant 2 indiquant seulement qu'il faut multiplier 8 par 2 pour avoir le poids d'oxygène s'unissant à 14 d'azote; les trois

autres seront représentés, par la même raison, par les formules AzO^3, AzO^4 et AzO^5. Ce dernier est l'acide azotique.

Pour formuler un composé ternaire, un sel par exemple, un hydrate, on pourra se contenter de juxtaposer les symboles des corps simples composants. On a ainsi une formule *unitaire*

Acide azotique hydraté.	AzO^6H
Azotate de potasse.	AzO^6K

la seconde différant de la première par la substitution de 39 de potassium à 1 d'hydrogène. Et pour un azotate quelconque,

$$AzO^6M$$

Si on voulait exprimer ce fait que l'acide azotique monohydraté résulte de la combinaison de l'eau et de l'acide anhydre, on écrirait :

$$AzO^5,HO.$$

L'hydrate d'oxyde de potassium, la potasse, étant formulée KO,HO, la saturation de l'acide azotique par la potasse s'écrirait :

$$KO,HO + AzO^5,HO = KO,AzO^5 + 2HO$$

On n'a pas la prétention, en employant les formules *dualistiques*, d'indiquer comment les éléments sont groupés dans le composé ; elles rappellent uniquement une des circonstances de sa formation.

Lorsqu'il s'agit de sels doubles et de sels hydratés, les formules *unitaires* peuvent devenir très complexes.

La formule brute de l'alun serait

$$Al^2KH^{24}S^4O^{40}$$

Elle ne nous donne aucune indication sur les circonstances dans lesquelles il faut se placer pour obtenir l'alun. Si nous écrivons :

$$KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$$

nous exprimons ce fait que si nous mettons en présence deux dissolutions, l'une de sulfate de potasse, l'autre de sulfate d'alumine, nous obtenons de l'alun ; et que si nous desséchons l'alun, 24 équivalents d'eau pourront être éliminés.

Nous n'insisterons pas plus longtemps sur cette écriture symbolique due à Berzelius, et sur le parti qu'on en peut tirer; nous n'aurons une idée nette de son importance véritable que par la suite, quand nous la verrons nous faciliter l'explication des phénomènes les plus compliqués, et nous faire même très souvent prévoir les rapports de composition existant entre les corps qui se produisent dans une réaction et ceux qui y interviennent, ce qui eût été parfois impossible avec le langage ordinaire. Aussi est-il peu de découvertes en chimie qui aient autant contribué aux progrès de cette science que l'emploi de ces notations.

POIDS ATOMIQUES.

50. Admettons, avec Ampère et Avogadro, que *volumes égaux des gaz simples renferment le même nombre d'atomes*, et que *volumes égaux des gaz composés contiennent le même nombre de molécules.*

Les densités des corps gazeux seront proportionnelles aux poids des atomes ou des molécules.

Représentons par 1 *le poids de* 1 *volume ou de* 1 *atome d'hydrogène*, les poids des gaz simples, sous le même volume, seront les *poids atomiques* P, et l'on aura la relation :

$$\frac{P}{1} = \frac{d}{\delta}$$

d'où

$$P = d.\frac{1}{\delta} = d.\frac{1}{0{,}069} = d.14{,}4$$

formule qui permettra de calculer le poids atomique quand on connaîtra la densité.

Si nous comparons la relation précédente à celle que nous avons établie plus haut (48) entre les équivalents en poids et en volume d'un même corps, sa densité gazeuse et la densité de l'hydrogène, il vient

$$P = \frac{2\,E}{n}$$

et nous concluons immédiatement que pour tous les corps simples dont l'équivalent en volume est 1, le poids atomique est *double de l'équivalent en poids;* si l'équivalent en volume est 2, le poids atomique est *égal à l'équivalent.*

Ainsi, pour le chlore, le brome, l'iode, l'azote, les équivalents en poids sont égaux aux poids atomiques ; pour l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, le poids atomique sera double de l'équivalent. Les symboles pour le chlore, le brome, l'iode, l'azote représenteront indistinctement le poids atomique et l'équivalent ; pour les autres métalloïdes cités plus haut, ils représenteront un poids double, et, pour éviter une confusion, lorsqu'il s'agit du poids atomique de ces corps simples, les symboles seront barrés :

$$\text{Θ} = 16 \qquad \text{S} = 32$$

Le *poids moléculaire* d'un corps simple est le double de son poids atomique ; c'est le *poids du gaz sous un volume double de celui qu'occupe un poids d'hydrogène égal à* 1.

On l'obtiendra donc en multipliant la densité par le facteur

$$\frac{2}{0{,}069} = 28{,}8.$$

Ainsi

$$H^2 = 1 \qquad Cl^2 = 71 \qquad Θ^2 = 32 \qquad Az^2 = 28$$

seront les poids moléculaires de ces métalloïdes.

La même définition s'appliquera au poids moléculaire d'un corps composé :

$HCl = 36{,}5$ sera le poids moléculaire de l'acide chlorhydrique ; il occupe le même volume que H^2,Cl^2 ;

$H^2Θ = 18$ sera le poids moléculaire de l'eau.

Jusqu'ici nous ne nous sommes occupés que de définir les poids atomiques des corps susceptibles de prendre l'état gazeux. Si parmi les composés qu'un corps non volatil peut fournir, il en existe un qui soit volatil, et dont on puisse prendre la densité de vapeur, le poids moléculaire de ce composé pourra être déterminé, et, par conséquent, la composition de la substance étant connue, le poids atomique des composants sera fixé.

Prenons un exemple :

Le *chlorure de bore* a pour densité 3,942 ; le poids moléculaire est égal à $3{,}942 \times 28{,}8 = 117{,}5$; ce poids contient 11 de bore et $3 \times 35{,}5$ de chlore.

11 sera dit le poids atomique du bore.

On pourra de même fixer le poids atomique du silicium (Si = 28), du carbone (C = 12).

51. **Remarque.** — Une difficulté se présente pour le phosphore et l'arsenic.

Dans la notation en équivalents, les équivalents en volume de ces métalloïdes étant 1, le poids atomique devrait être double de l'équivalent en poids. Et cependant les poids atomiques sont 31 et 75, égaux aux équivalents.

L'hydrogène phosphoré gazeux a comme densité 1,184, et le produit de ce nombre par 28,8 donne le poids 34 correspondant à 31 de phosphore et 3 d'hydrogène. Si donc on déduit le poids atomique du phosphore du poids moléculaire de l'hydrogène phosphoré, on est conduit à adopter un nombre moitié de celui que fournirait la détermination directe du poids atomique.

La loi des chaleurs spécifiques, sur laquelle on s'appuie pour déterminer les poids atomiques des corps simples non volatils, est d'accord pour attribuer au phosphore le poids atomique 31, à l'arsenic le poids atomique 75.

Dulong et Petit ont énoncé cette loi en 1820 : *Le produit du poids atomique d'un corps simple, par sa chaleur spécifique à l'état solide, est un nombre constant.*

D'après les déterminations de Regnault, ce nombre constant est de 6,4 en moyenne.

Pour les métalloïdes dont le poids atomique a été déjà déterminé, par d'autres considérations, on a en effet :

	c	P	Pc
Brome solide.	0,0843	80	6,7
Iode.	0,0541	127	6,8
Soufre.	0,1776	32	5,8
Sélénium.	0,0762	79	5,9
Tellure.	0,0474	128	6,1

Appliquons au phosphore et à l'arsenic :

Phosphore.	0,189	31	5,9
Arsenic.	0,083	75	6,2

En doublant le poids atomique on obtiendrait un produit sensiblement double de celui que donnent les autres corps simples.

52. **Formules.** — Le tableau des corps simples (35) contient, outre

les équivalents, les poids atomiques. En décrivant les corps simples ou composés, nous indiquerons les symboles ou formules en équivalents en même temps que l'équivalent en volume; nous donnerons également le poids atomique. Quant aux formules de réactions, elles seront toujours indiquées en équivalents; la transformation des notations est d'ailleurs facile à effectuer. On ne devra pas perdre de vue que, pour les corps simples volatils, la formule est rapportée à 2 volumes de vapeur (volume occupé par 1 gramme d'hydrogène); pour les corps composés, la formule doit correspondre à 4 volumes (double du volume occupé par 1 gramme d'hydrogène).

CIRCONSTANCES DANS LESQUELLES S'EFFECTUENT LES RÉACTIONS CHIMIQUES.

Les réactions chimiques peuvent se diviser en deux ordres : 1° celles qui s'accomplissent avec dégagement de chaleur (*Réactions exothermiques*); 2° celles qui se produisent avec absorption de chaleur (*Réactions endothermiques*).

53. **Réactions exothermiques.** — Ces réactions sont des combinaisons ou des décompositions. Elles s'accomplissent parfois à la température ordinaire, mais le plus souvent il faut porter les corps qui doivent s'unir ou le corps qui doit se décomposer à une température convenable au moins en un de ces points ; la réaction commencée s'achève avec plus ou moins de vivacité, parfois en produisant une véritable explosion. L'électricité, la compression ou les chocs, la lumière produisent le même effet que l'application directe de la chaleur. Considérons successivement les principales circonstances dans lesquelles ces réactions exothermiques, combinaisons ou décompositions, s'effectuent.

54. **Combinaisons.** — 1° *Influence de la chaleur.* Lorsqu'on projette dans un flacon rempli de chlore de l'arsenic ou de l'antimoine en poudre, il y a combinaison immédiate, formation de chlorure d'arsenic ou d'antimoine, et cela avec dégagement de chaleur et de lumière. Dans ce cas, il a suffi de mettre les corps en présence pour qu'il y ait eu combinaison.

L'oxygène et l'hydrogène, qui sont les éléments de l'eau, peuvent être mélangés, à la température ordinaire, dans la proportion même où ils entrent dans ce corps (2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène), sans qu'il y ait combinaison; pour qu'elle ait lieu, il faut que le mélange soit porté à une température de 400 à 500° environ.

Mais il suffit, pour déterminer la combinaison, de porter à l'incandescence un point de la masse gazeuse. En approchant par exemple de l'ouverture d'un flacon résistant, contenant le mélange gazeux, une bougie allumée, la combinaison a lieu ; elle est accompagnée d'une violente *explosion* (1).

La chaleur de la bougie détermine l'inflammation de la couche du mélange en contact avec elle; la combinaison des deux gaz de cette couche développe assez de chaleur pour enflammer la suivante, et ainsi de suite de proche en proche. Cette succession de phénomènes est ici assez rapide pour paraître instantanée; mais il n'en est pas de même pour tous les mélanges gazeux.

Tout autre moyen que l'application de la chaleur directe, capable de porter un des points du mélange d'oxygène et d'hydrogène à sa température d'inflammation, déterminera donc sa combinaison complète.

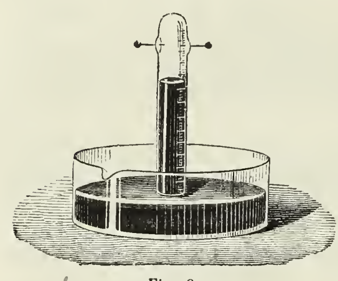


Fig. 9.

2° *Par l'électricité.* — Si, par exemple, dans une éprouvette graduée (fig. 9) dont les parois sont traversées par deux fils de platine ayant leurs extrémités en regard, on introduit, sur la cuve à mercure, le mélange précédent et qu'on fasse passer l'étincelle entre les deux fils, il se produit une violente explosion accompagnée d'une lueur assez vive, et le mercure, d'abord fortement déprimé, remonte bientôt dans l'éprouvette, qu'il remplit en totalité par suite de la condensation de l'eau formée.

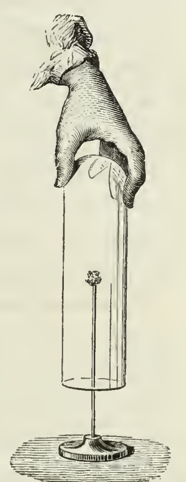
La partie du mélange traversée par l'électricité est portée à une température bien supérieure à celle de la bougie et par conséquent de la température d'inflammation du mélange, car l'étincelle qui éclate entre les deux fils de platine est due à l'incandescence des gaz traversés par l'électricité, et aussi à celle des particules métalliques fortement échauffées que le fluide arrache aux fils entre lesquels il jaillit.

1. On peut expliquer facilement l'explosion produite par l'inflammation de ce mélange. L'hydrogène et l'oxygène, en se combinant, donnent naissance à de l'eau en produisant une énorme quantité de chaleur. Aussi l'eau est-elle, au moment de la combinaison, à l'état de vapeur tellement dilatée, que le flacon est insuffisant pour la contenir. Une grande partie de cette vapeur s'échappe donc au dehors en poussant violemment l'air devant elle, mais aussitôt la vapeur qui reste dans le flacon se condense en eau liquide par le contact des parois froides; l'air extérieur se précipite donc dans le flacon : de là un double ébranlement de l'air, qui produit le bruit intense que perçoit l'oreille.

3° *Par la compression.* — Un mélange d'hydrogène et d'oxygène comprimé brusquement dans un briquet à air détone avec violence; comme on sait que l'expérience faite sur l'air échauffe assez ce gaz pour enflammer un morceau d'amadou, il faut évidemment rapporter à l'élévation de température, qui se produit dans cette circonstance, la combinaison qui a lieu.

Pour montrer, d'ailleurs, que le rapprochement des molécules n'a eu aucune part dans l'acte de la combinaison, Aimé fit descendre le mélange d'hydrogène et d'oxygène dans la mer, à des profondeurs telles qu'il supportait une pression de plusieurs centaines d'atmosphères; cependant, la combinaison n'eut pas lieu, parce que la chaleur dégagée par la compression se dissipant au contact de l'eau à mesure qu'elle se produisait, la température du mélange ne pouvait s'élever.

4° *Action de la mousse de platine.* — On doit à Dobereiner l'expérience suivante : On attache un peu de mousse de platine à l'extrémité d'une tige métallique, au moyen d'un fil de même métal très fin; puis on fait descendre sur elle une éprouvette en verre (*fig.* 10) contenant le mélange de 2 volumes d'hydrogène et 1 d'oxygène. On voit bientôt la mousse de platine devenir incandescente; une vive explosion se fait alors entendre. En opérant avec une éprouvette épaisse, assez large, on peut sans danger la tenir avec la main par la partie supérieure.


Fig. 10.

En remplaçant la mousse de platine par une poussière extrêmement ténue de ce métal, connue des chimistes sous le nom de *noir de platine*, on obtient presque instantanément le même effet. Il faut, dans ce cas, attacher à l'extrémité du fil un petit tampon d'amiante, que l'on saupoudre de noir de platine.

Les chimistes du commencement de ce siècle, et particulièrement Berzelius, avaient voulu attribuer au platine, dans cette expérience et dans d'autres analogues, une action spéciale (action de présence, force catalytique). L'hypothèse d'une force particulière au platine n'explique évidemment aucun des phénomènes produits au contact de ce métal, et doit être rejetée dans tous les cas; dans le cas actuel, la condensation du mélange dans les pores du platine et le dégagement de chaleur qui en est la conséquence, suffisent pour expliquer le phénomène.

5° *Influence de la lumière.* — La lumière peut aussi déterminer la combinaison dans certains cas. On cite ordinairement, comme exemple, l'explosion d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène sous l'influence des rayons directs du soleil, par suite de la transformation presque instantanée du mélange en acide chlorhydrique avec dégagement d'une quantité considérable de chaleur. (Voir l'action du chlore sur l'hydrogène.)

Cette intervention de la lumière dans les phénomènes chimiques n'a au fond rien de plus surprenant que celle de la chaleur, puisque nous savons aujourd'hui que la chaleur et la lumière sont des manifestations différentes d'un même agent.

55. **Combinaisons directes**. — Dans les exemples que nous venons de citer, la combinaison des corps simples a été accompagnée d'un dégagement de chaleur, et l'on peut dire que l'eau, par exemple, ne diffère à une température quelconque des éléments qui la constituent à cette même température que parce qu'elle contient moins de chaleur qu'eux.

Remarquons de plus que ces combinaisons ont été *directes;* il a suffi de mettre les éléments en présence ou de faire agir en un point du mélange un agent physique auxiliaire (chaleur, électricité, lumière, action mécanique), pour que la réaction *provoquée* continuât d'elle-même.

56. **Décompositions**. — Le chlorure d'azote est un liquide qui, chauffé à 80° ou 100°, détone ; il suffit pour obtenir une explosion terrible de porter à l'incandescence un de ses points.

Le gaz hypochloreux détone sous l'action d'une température peu élevée ou des étincelles électriques; la lumière solaire le sépare en ses éléments lentement et sans explosion. L'acide hypochloreux liquéfié est dangereux à manier, il détone quand on fait vibrer le tube qui le renferme.

L'eau oxygénée se décompose lentement en oxygène et eau quand on l'abandonne à elle-même; la décomposition est plus rapide en présence des corps poreux; elle est explosive en présence du noir de platine.

Le nombre des composés qui se séparent en leurs éléments avec dégagement de chaleur est assez limité. Nous aurons à étudier, en passant en revue les métalloïdes :

L'eau oxygénée,
les composés oxygénés de l'azote,
le sulfure d'azote,
les composés oxygénés du chlore,
l'acide iodhydrique,
l'hydrogène arsénié,
le cyanogène,
l'acétylène,

enfin, l'ozone, qui peut être assimilé à un corps composé.

Bien que la plupart de ces substances ne se décomposent pas avec explosion, par analogie avec ce qui se passe pour le chlorure d'azote, l'acide hypochloreux, et pour exprimer ce fait que la décomposition une fois commencée, continue d'elle-même de proche en proche à la faveur de la chaleur dégagée par la réaction, on les désigne sous le nom de *corps explosifs*.

Cette dénomination est d'autant mieux justifiée que M. Berthelot a pu obtenir la décomposition brusque en leurs éléments, c'est-à-dire l'explosion véritable d'un certain nombre d'entre eux. Tandis que ni l'élévation de température, ni le contact d'une flamme, ni les étincelles électriques ne déterminent la décomposition instantanée du protoxyde d'azote, cette décomposition a pu être provoquée par la compression rapide produite par la chute d'un mouton pesant 500 kilogrammes.

En faisant éclater une petite cartouche de fulminate de mercure au sein d'une éprouvette renfermant de l'acétylène, du cyanogène, du bioxyde d'azote, de l'hydrogène arsénié, M. Berthelot a également provoqué l'explosion de ces gaz. L'étude des matières explosives utilisées par l'industrie présente des circonstances analogues ; ainsi, tandis que la détonation de la dynamite ne peut être obtenue par inflammation simple, M. Nobel a montré qu'elle se produit sous l'influence de l'explosion du fulminate de mercure.

En résumé, entre les combinaisons et les décompositions qui se produisent avec dégagement de chaleur, l'analogie est complète. La réaction peut devenir explosive quand elle s'effectue dans un temps suffisamment court. Mais, qu'elle soit explosive ou non, la réaction se produit d'elle-même quand le corps à décomposer ou le mélange à combiner est porté à une température convenable en quelques-uns de ses points.

Cet effet, nous le répétons, s'obtient non seulement par l'application directe de la chaleur, le contact d'une flamme par exemple, mais la réaction peut être *provoquée* par le passage de l'étincelle, le contact d'un corps poreux, la lumière, ou même par un mouvement vibratoire convenablement choisi.

57. **Réactions endothermiques.** — Ce sont les réactions inverses de celles que nous venons d'étudier. Nous distinguerons encore ici les combinaisons et les décompositions.

1° *Combinaisons.* — Supposons qu'un corps se soit décomposé en dégageant de la chaleur; ses éléments, étant en présence, ne pourront se combiner de nouveau que si on leur fournit la chaleur perdue lors de

la décomposition, soit en calories, soit l'équivalent en énergie électrique ou lumineuse.

Il se forme de l'acétylène lorsque l'*arc voltaïque* éclate entre deux pointes de charbon dans une atmosphère d'hydrogène. L'eau oxygénée prend naissance par l'*électrolyse* de l'eau acidulée par l'acide sulfurique; l'ozone se forme quand on soumet l'oxygène à l'action de l'*effluve* ou des *étincelles électriques*. Une *élévation de température* suivie d'un *refroidissement brusque* a permis à MM. Troost et Hautefeuille de transformer l'oxygène en ozone. La chaleur emmagasinée dans ces divers corps a été empruntée à l'arc électrique, au courant, à l'étincelle ou au milieu à haute température qui ont provoqué les réactions précédentes. Dans les circonstances précitées, la réaction est incomplète, elle est limitée par la réaction inverse qui tend à détruire le composé explosif formé.

Mais il est une circonstance de formation des combinaisons avec absorption de chaleur ou *indirectes* sur laquelle nous devons insister.

Lorsqu'on met en contact du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'eau de chlore, il se produit du chlorure d'azote et de l'acide chlorhydrique:

$$AzH^4Cl + 6\ Cl = AzCl^3 + 4\ HCl.$$

Le chlorure d'azote contient une grande quantité de chaleur qu'il dégage en se décomposant. Cette quantité de chaleur, nécessaire à la formation du chlorure d'azote, est fournie par une réaction corrélative, la formation de l'acide chlorhydrique. On constate en effet que la quantité de chaleur dégagée dans cette réaction est beaucoup plus faible que celle qui résulte de la production de l'acide chlorhydrique par l'union du chlore et de l'hydrogène et de sa dissolution dans l'eau. Ici *la réaction totale est accompagnée d'un dégagement de chaleur*, et il en est de même dans tous les cas analogues.

L'acide hypochloreux prend naissance dans la réaction de l'oxyde de mercure sur le chlore :

$$HgO + 2Cl = HgCl + ClO$$

La réaction est encore exothermique et la chaleur nécessaire à la formation de l'acide hypochloreux est empruntée à celle que dégage la production du chlorure de mercure.

Ces réactions sont celles que l'on attribuait autrefois à *l'état naissant* des substances réagissantes. On disait par exemple que le chlore,

en réagissant sur le chlorhydrate d'ammoniaque, s'emparait de l'hydrogène et que l'azote *à l'état naissant* pouvait se combiner au chlore avec lequel il ne s'unit pas directement. Nous n'avons pas besoin de faire ressortir l'inconvénient d'hypothèses qui n'apportent en réalité aucune explication. On voit clairement aujourd'hui que les composés *indirects* prennent naissance dans des réactions exothermiques, en empruntant la chaleur qu'ils emmagasinent aux composés *directs* qui se forment dans la réaction.

2° *Décompositions.* — L'eau est décomposée quand on la fait passer à l'état de vapeur dans un tube chauffé au rouge vif et qu'on refroidit brusquement l'oxygène et l'hydrogène produits pour les soustraire à l'action de la chaleur qui tend à en *déterminer* la combinaison. (Voir *Dissociation.*) Ici, la chaleur nécessaire à la décomposition, qui est endothermique, doit être considérée comme empruntée au foyer.

La vapeur d'eau est décomposée partiellement par les *étincelles électriques;* l'eau est décomposée par *électrolyse.* L'ammoniaque formée avec dégagement de chaleur est presque totalement décomposée par les *étincelles électriques.* L'*effluve* décompose partiellement l'acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène. L'acide azotique anhydre est détruit en oxygène et acide hypoazotique sous l'action de la *lumière.*

Ces exemples suffisent pour montrer que les réactions produites avec absorption de chaleur (combinaisons ou décompositions) se produisent dans des circonstances identiques. Elles ne peuvent avoir lieu que si on fournit aux éléments pour se combiner, aux composés pour se détruire, la chaleur perdue par la réaction inverse.

DISSOCIATION.

58. On fond le platine en utilisant la chaleur dégagée par la combinaison de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène (chalumeau oxyhydrique); la température de la flamme est d'environ 2500°: c'est la température à laquelle se trouve portée la vapeur d'eau produite dans la réaction. H. Deville a établi que la combinaison des deux gaz à cette température était incomplète, qu'elle était limitée par la décomposition partielle de la vapeur d'eau sous l'influence de la chaleur, et, par des expériences restées célèbres et que nous décrirons plus loin en détail, il a mis en évidence cette décomposition partielle à des températures bien inférieures à celle de la fusion du platine, à 1000° par exemple.

La vapeur d'eau n'est pas le seul corps qui soit partiellement décomposable à une température inférieure à celle de sa formation : H. Deville a montré que la plupart des corps réputés indécomposables par la chaleur (HCl, CO) étaient dans ce cas, et il a donné à cette décomposition partielle limitée par une réaction inverse le nom de *Dissociation*.

Pour la facilité de l'exposition, nous raisonnerons sur quelques exemples particuliers. La dissociation d'un composé solide qui se résout en un corps solide et en un corps gazeux présente un caractère de simplicité et de netteté qui nous permettra de bien préciser ce qu'on entend par dissociation et par tension de dissociation.

59. **Carbonate de chaux.** — Lorsqu'on chauffe du carbonate de chaux dans un espace vide à une température constante (860° par exemple), il y a décomposition partielle de la matière en chaux solide et en acide carbonique ; mais la décomposition s'arrête lorsque l'acide carbonique dégagé exerce dans l'appareil une pression de 85^{mm} environ. En enlevant une partie de cet acide carbonique, on voit la décomposition recommencer pour s'arrêter au moment où le gaz a repris dans l'appareil la tension de 85^{mm}, qui correspond à la température de 860°. En chauffant le carbonate à 930°, la décomposition est plus profonde, mais elle est encore limitée ; elle s'arrête lorsque le gaz carbonique dégagé a acquis dans l'appareil une tension de 520^{mm}. Si, au contraire, on chauffait de la chaux à 860° ou à 930° avec du gaz acide carbonique à une pression supérieure à 85^{mm} ou à 520^{mm}, il se produirait du carbonate de chaux jusqu'au moment où la tension du gaz carbonique aurait repris la valeur qui correspond à la température de l'expérience. Cette tension est, d'ailleurs, indépendante de la proportion du corps décomposée. (H. Debray.)

L'expérience était disposée de la façon suivante : Du spath d'Islande bien pur était placé dans une nacelle de platine que l'on introduisait dans un tube de porcelaine vernissé, communiquant d'une part à une pompe à mercure, d'autre part à un manomètre à siphon. Pour obtenir les températures constantes de 860° et de 930°, on maintenait le tube dans la vapeur du cadmium ou du zinc (9).

60. **Combinaisons de l'hydrogène avec le potassium et le sodium.** — L'étude des combinaisons de l'hydrogène avec le potassium et le sodium, faite par MM. Troost et Hautefeuille, va nous fournir un autre exemple bien net de ce genre de décomposition.

Le potassium, fondu dans l'hydrogène, absorbe ce gaz assez rapidement vers 350 ou 400°. On obtient ainsi une masse métallique, brillante comme

un amalgame d'argent et qui, chauffée dans le vide, ne commence à se décomposer que vers 200°. La tension de l'hydrogène dégagé à une température donnée, est constante, indépendante de l'espace occupé par le gaz, comme dans le cas de la décomposition du carbonate de chaux. La tension croît avec la température. Ainsi on a obtenu.

Températures.	Tensions.
330°	45mm
360°	98
390°	363
410°	736
420°	916
430°	1100

Le potassium saturé d'hydrogène se comporte comme un composé défini, le carbonate de chaux. Du volume d'hydrogène absorbé on déduit la formule K^2H.

Le sodium forme également avec l'hydrogène le composé Na^2H, qui commence à se décomposer vers 300° et atteint à 420° la tension de 752mm.

61. **Remarque.** — On voit, en généralisant ce qui vient d'être dit : 1° que la décomposition d'un corps susceptible de donner naissance, en se détruisant, à un solide et à un gaz, est limitée à une température donnée. C'est à cette décomposition partielle que H. Sainte-Claire Deville a donné le nom de *dissociation ;* elle s'arrête lorsque, à une température T, le gaz a pris dans l'appareil une tension *f*, qui croît avec la température. Cette tension *f* est appelée tension de *dissociation* du corps pour la température T ; elle est indépendante du volume occupé par le gaz à la surface du solide ; c'est une *véritable tension maximum ;* 2° qu'il est possible de détruire ou de former un corps à une même température ; car si l'on ne permet pas au gaz dégagé d'acquérir une tension égale à celle de la dissociation, la décomposition doit continuer, tandis que si l'on maintenait ce même gaz en contact avec le solide résultant de la décomposition, à une pression supérieure à la tension de dissociation, pour la même température, la combinaison aurait lieu.

62. **Efflorescence.** — L'efflorescence nous offre également un exemple bien net de *dissociation* (H. Debray). Mais le cas est plus complexe que les précédents.

On sait que certains sels hydratés et, en particulier, les sels de soude, perdent leur transparence et tombent en poussière quand on

les expose à l'air. On donne à ce changement le nom d'*efflorescence*, et l'on a constaté depuis longtemps qu'il était dû à une déshydratation plus ou moins complète du sel primitif. Le sel effleuri est donc moins riche en eau que le sel primitif.

Lorsqu'on mesure la tension de la vapeur d'eau émise par un sel hydraté dans un espace vide, on constate que cette tension varie avec la température, mais qu'elle est constante pour une température donnée. Si, après avoir échauffé le sel, on le laisse revenir à une température inférieure, la tension de la vapeur diminue parce que le sel effleuri absorbe rapidement une partie de l'eau dégagée et reprend la valeur qu'elle avait acquise dans la période d'échauffement par cette même température.

On s'explique maintenant avec facilité la condition d'efflorescence ou d'hydratation d'un sel effleuri placé dans une atmosphère illimitée. La pression de l'air n'ayant pas d'influence sensible sur la tension des vapeurs qui s'y forment, un sel s'effleurit lorsque la tension de sa vapeur est supérieure à celle de la vapeur d'eau existant dans l'atmosphère, à la température de l'expérience; au contraire, un sel effleuri s'hydrate dans l'air, si la force élastique de la vapeur contenue dans l'atmosphère est supérieure à celle qu'émet à la même température le sel effleuri.

Les sels hydratés qui ne s'effleurissent point dans l'air doivent donc cette propriété à cette circonstance que la tension de la vapeur qu'ils émettent aux températures ordinaires est toujours inférieure à celle que possède habituellement la vapeur d'eau contenue dans l'air; ces mêmes sels s'effleurissent dès qu'ils sont placés dans une atmosphère où la force élastique de la vapeur d'eau est plus faible que celle de la vapeur qu'ils émettent à la température de l'expérience.

Mais l'efflorescence des sels diffère par une particularité remarquable du phénomène de dissociation du carbonate de chaux.

Si l'on opère sur le phosphate de soude du commerce,

$$2NaO,HO,PhO^5 + 24HO,$$

qui perd par son exposition à l'air une grande partie de son eau d'hydratation, on constate que la tension du sel est d'abord indépendante de son état d'effleurissement. Ainsi, un sel contenant toute son eau (62,8 p. 100) et un sel effleuri qui n'en contenait plus que 53 à 54 p. 100, ont donné exactement la même tension de vapeurs. Mais si l'on

descend au-dessous de 50 p. 100, ce qui correspond sensiblement à l'hydrate,

$$2NaO,HO,PhO^5 + 14HO,$$

que l'on obtient en faisant cristalliser le sel au-dessus de 31°, la tension de la vapeur d'eau est beaucoup moindre. On le constate facilement avec un sel contenant 49,5 p. 100 d'eau, que l'on compare dans les mêmes conditions de température aux deux précédents.

Le phosphate de soude ordinaire se comporte donc, dans la première phase de sa décomposition, comme une combinaison d'eau et de phosphate à 14 équivalents d'eau d'hydratation. Cette combinaison se dissocie de la même manière que le carbonate de chaux, c'est-à-dire en émettant de la vapeur d'eau de tension constante à une température donnée, quelle que soit, d'ailleurs, la proportion d'eau et de phosphate à 14 équivalents d'eau existant dans le sel effleuri. Cette première phase terminée, le sel à 14 équivalents d'eau se dissocie à son tour, mais avec une tension moindre.

La différence existant entre la composition des sels hydratés et celle du carbonate de chaux tient donc à ce qu'il n'existe pas de combinaisons intermédiaires entre la chaux et le carbonate de chaux, comme il en existe entre le sel anhydre et le composé le plus hydraté. On voit donc qu'une étude approfondie de la tension de vapeurs des sels hydratés permettrait de reconnaître les divers hydrates qu'un même sel est susceptible de fournir. (H. Debray.)

65. **Chlorures ammoniacaux.** — M. Isambert a constaté le même fait dans la décomposition des combinaisons des chlorures métalliques avec le gaz ammoniac. Le chlorure d'argent, par exemple, forme avec ce gaz deux combinaisons, dont l'une contient, pour un même poids de chlorure d'argent, une quantité d'ammoniaque double de celle contenue dans l'autre, $AgCl,3AzH^3$ et $2AgCl,3AzH^3$. En chauffant à une température T le composé le plus riche en ammoniaque, on constate que le dégagement du gaz s'arrête lorsque la tension dans l'appareil a acquis une valeur déterminée F (tension de dissociation pour la température T). Si l'on enlève ce gaz, la tension reprend cette valeur tant qu'il reste dans le composé plus d'ammoniaque que n'en renferme le second ; mais si l'on enlève successivement la moitié de l'ammoniaque du premier composé, la tension du gaz dégagé par le deuxième composé à la même température devient plus faible, et elle reprend une valeur qui reste constante lorsqu'on enlève successivement une partie

du gaz, jusqu'au moment où la décomposition totale est atteinte.

En résumé, on peut dire que dans le cas où deux corps A et A′ résultent de l'union de deux éléments *a* et *a′* dont l'un *a*, par exemple, est gazeux, le corps A (supposé contenir plus de l'élément gazeux que A′, pour une même quantité de l'élément fixe *a′*) se décompose sous l'influence de la chaleur en donnant d'abord naissance au corps A′ et à l'élément volatil *a*. Durant cette première phase de la décomposition, la tension de dissociation reste constante, pour une température déterminée; mais lorsque la quantité du principe volatil dégagé est telle que le corps restant dans l'appareil ait la composition de A′, la tension de dissociation pour la même température devient plus faible, tout en restant constante, quel que soit l'état de décomposition plus ou moins avancé de A′.

On ne doit pas s'étonner qu'un mélange des corps A et A′ ait la même tension de dissociation que le corps A seul, car A′ ayant une tension de dissociation moindre que A, ne peut éprouver de décomposition tant qu'il reste au contact du gaz dégagé par A, dont la tension est supérieure à celle que A′ émettrait dans le vide à la même température; le corps A seul peut donc se décomposer, et la décomposition de A′ ne commence que lorsque celle de A est terminée.

64. **Influence de la pression dans les réactions chimiques.** — D'après ce qui précède, l'influence de la pression est manifeste dans les phénomènes de décomposition ou de combinaison. Un sel efflorescent s'altère ou se conserve dans l'air, selon que la tension de la vapeur d'eau dans cet air est supérieure ou inférieure à une valeur déterminée; il en est de même du carbonate de chaux, qui se décompose complètement à 930°, par exemple, lorsque la pression exercée par le gaz dans l'appareil où l'on opère est inférieure à 520^{mm}, et qui n'éprouve aucune altération à cette température dans une atmosphère d'acide carbonique dont la pression est supérieure à cette valeur [1].

Il est même possible de porter le carbonate de chaux à une température bien plus élevée sans le décomposer, pourvu qu'on le maintienne en présence d'une atmosphère d'acide carbonique à une tension suffisamment forte. Hall, dans une expérience célèbre, a démontré qu'on peut faire fondre le carbonate de chaux ordinaire en le chauffant dans

[1] Le spath d'Islande (carbonate de chaux cristallisé en rhomboèdres très-transparents) peut être chauffé à 930° dans une atmosphère de gaz carbonique à la pression ordinaire, sans éprouver la moindre altération. Refroidi, il conserve intégralement sa transparence et toutes ses autres propriétés. (H. Debray.)

un canon de fusil bien fermé, et le transformer en une matière analogue au marbre. Dans cette expérience, il suffit qu'une petite quantité de carbonate de chaux soit décomposée pour que l'acide carbonique acquière une pression suffisante pour permettre au reste du carbonate de chaux d'arriver à la température de sa fusion sans pouvoir se décomposer.

Nous voyons encore la pression intervenir dans certains phénomènes ; ainsi, par exemple, le phosphore qui s'oxyde facilement à la température ordinaire dans l'oxygène raréfié, est sans action sur l'oxygène à la pression ordinaire ou à une pression plus forte. Mais il faudrait bien se garder d'attribuer à la pression une influence propre dans la plupart des réactions chimiques que l'on produit en vases clos avec des liquides volatils que l'on chauffe à une température bien supérieure à celle de leur ébullition sous la pression ordinaire. C'est le plus souvent un moyen de maintenir liquides, à une température convenable pour la combinaison, les substances qui doivent réagir entre elles. Cette remarque s'applique au cas également fréquent d'un liquide volatil et d'un solide chauffés en vases clos.

65. **De l'action de masse.** — Berthollet a fait intervenir dans l'explication de certains phénomènes, contradictoires en apparence (phénomènes inverses), l'influence des quantités de matières réagissantes. Ainsi, par exemple, on chasse l'acide carbonique des bicarbonates en dissolution en y faisant passer un courant continu d'acide sulfhydrique, et inversement on décompose les sulfures en dissolution par l'acide carbonique en grand excès. Pour Berthollet, l'acide sulfhydrique chasse l'acide carbonique dans le premier cas, parce qu'il est en grand excès ; mais un grand excès d'acide carbonique chasse à son tour l'acide sulfhydrique de ses dissolutions. H. Deville a fait judicieusement remarquer qu'il n'est pas nécessaire d'avoir recours à la conception vague des masses pour interpréter de telles réactions, dont le sens variable résulte toujours des lois de la dissociation. Il est évident, en effet, que si l'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution de bicarbonate, ayant une tension appréciable de dissociation, le gaz carbonique se trouvera en présence d'une atmosphère *vide* de sa propre substance, et devra s'y diffuser en partie ; mais si l'on renouvelle continuellement l'atmosphère d'acide sulfhydrique, le même effet devra se reproduire jusqu'à la décomposition complète du carbonate. Le même raisonnement explique la décomposition des sulfures par l'acide carbonique.

L'existence d'une tension de dissociation du bicarbonate en dissolution dans l'eau n'est point une simple hypothèse, on peut facilement en constater l'existence par une expérience bien simple. Si l'on fait le vide sur une dissolution concentrée de bicarbonate de potasse en contact avec des cristaux de ce sel, on voit bientôt une véritable ébullition se produire dans le liquide ; elle est causée par un dégagement abondant de gaz carbonique qui part de la surface des cristaux pour se répandre dans l'espace ambiant (H. Debray).

66. **Distinction entre la combinaison et la dissolution.** — Les expériences précédemment décrites ont porté les unes sur des corps cristallisés (carbonate de chaux, sels efflorescents), les autres sur des corps solides qui avaient, au contact d'une atmosphère gazeuse, absorbé une certaine quantité de gaz (combinaison du potassium et du sodium avec l'hydrogène, chlorures ammoniacaux), et l'on pourrait se demander, quoique les phénomènes observés lors de leur décomposition fussent absolument comparables, si l'on avait réellement affaire en dernier lieu à des composés définis.

Les expériences de M. Isambert sur le charbon saturé d'ammoniaque et sur la solution aqueuse de ce gaz établiront nettement la distinction entre les phénomènes de combinaison et les phénomènes de dissolution d'un gaz dans un liquide ou un solide.

Un morceau de charbon de bois saturé de gaz ammoniac a été chauffé dans le vide à diverses températures. Une fois que l'équilibre s'était établi à une température donnée, on enlevait du gaz en faisant le vide et, la température restant constante, on mesurait la tension lorsque l'équilibre s'était rétabli. Les nombres suivants montrent, qu'à une même température, les tensions varient d'une manière continue, tout en augmentant du reste avec la température :

0°	54°	100°
196mm	296	358
180	259	272
165	239	214
155	212	171
142	186	141
137	166	118
131	156	89
125		71
		61

La dissolution ammonicale se comporte de même.

Dans le cas d'une dissolution, les tensions observées ne sont plus des

tensions maxima ; elle dépendent de l'espace occupé par le gaz, à une même température.

67. **Palladium hydrogéné.** — L'étude des tensions de l'hydrogène que dégage le palladium saturé de ce gaz, a permis à MM. Troost et Hautefeuille d'établir que

1° Le palladium forme avec l'hydrogène un *composé* défini Pd^2H ;

2° Ce composé *dissout* ensuite du gaz hydrogène. En effet, si le volume d'hydrogène fixé est supérieur à 600 fois le volume du métal, la tension de l'hydrogène décroît, pour une même température, chaque fois que l'on enlève du gaz. C'est ce qui se passe avec la solution ammoniacale, avec le charbon saturé de gaz ammoniac : c'est le caractère d'une dissolution. Ainsi du palladium fondu, ayant absorbé 809 fois son volume d'hydrogène, a donné à 100° une tension de 1428 millimètres, puis une tension de 454 millimètres quand on a enlevé de l'hydrogène de façon à ne plus lui en laisser que 642 volumes.

Mais dès que le palladium ne contient plus que 600 volumes de gaz, la tension devient constante. Malgré qu'on enlève du gaz, la tension se maintient à 250 millimètres environ, à la température de 100°. On a affaire à un composé défini Pd^2H.

Graham, qui avait découvert et étudié cette absorption du gaz hydrogène par le palladium, avait admis l'existence d'un composé défini PdH, bien que le maximum de 982 volumes absorbés, qu'il avait lui-même constaté, ne correspondît qu'à 0,772 équivalent d'hydrogène pour 1 de palladium. — On voit que le phénomène était complexe.

TRANSFORMATIONS ISOMÉRIQUES ET ALLOTROPIQUES.

Les transformations isomériques ou allotropiques produites sous l'influence de la chaleur et accompagnées d'un changement d'état, doivent être rapprochées des phénomènes de dissociation. C'est ce que MM. Troost et Hautefeuille ont établi par un ensemble de travaux d'une remarquable netteté.

68. **Transformations du cyanogène en paracyanogène et transformation inverse.** — Lorsqu'on décompose le cyanure de mercure par la chaleur pour obtenir le cyanogène, il reste dans la cornue un produit solide, brun, qui a la même composition centésimale que le cyanogène et auquel Gay-Lussac a donné le nom de *paracyanogène*.

Le cyanogène se transforme en paracyanogène quand on le chauffe,

et inversement le paracyanogène se transforme en cyanogène sous l'influence de la chaleur. Mais ces phénomènes inverses sont limités. A une température donnée, le paracyanogène, chauffé dans un espace clos, cesse de se transformer en cyanogène dès que celui-ci a acquis une tension déterminée P, d'autant plus grande que la température est plus élevée. A l'inverse, le cyanogène, chauffé à cette même température sous une pression plus forte que P, se transforme en paracyanogène jusqu'au moment où la pression du gaz restant a pris cette valeur. Cette tension P mesure ce que l'on peut appeler la *tension de la transformation* du paracyanogène ou du cyanogène à une température déterminée.

Comme la tension de transformation du paracyanogène à 440° est inférieure à celle de l'atmosphère, on peut, en chauffant à cette température, dans un courant de cyanogène sous la pression de 760^{mm}, le produit de la calcination en vases clos du cyanure de mercure, éliminer tout le mercure sans détruire, même en partie, le paracyanogène formé dans cette opération, pas plus qu'on ne décompose le carbonate de chaux à 930° en le chauffant dans un courant d'acide carbonique à la pression de l'atmosphère. On comprend facilement, d'après cela, comment H. Rose avait pu transformer intégralement le paracyanogène en cyanogène en le chauffant dans un courant d'azote, puisque ce gaz élimine le cyanogène au fur et à mesure qu'il se produit, ce qui ne permet pas à la réaction de se limiter[1].

69. **Tension de transformation de la cyamélide et de l'acide cyanurique en acide cyanique.** — L'acide cyanique liquide n'est stable qu'au-dessous de 0°; dès qu'on sort le liquide du mélange réfrigérant où il a été condensé, il se transforme spontanément, avec dégagement de chaleur, en un isomère solide, la cyamélide.

La cyamélide et un second isomère cristallisé, l'acide cyanurique, se transforment partiellement, quand on les chauffe, en vapeurs d'acide cyanique. Cette transformation n'est appréciable qu'au-dessus de 150°; à 330° elle commence à se compliquer d'un phénomène de décomposition partielle. Le tableau suivant, qui résume les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, montre que les tensions de vapeurs de l'acide cyanique émis soit par la cyamélide, soit par l'acide cyanurique,

[1] Lorsque la transformation du paracyanogène s'opère, elle est toujours accompagnée de production de petites quantités de carbone et d'azote; ce qui complique nécessairement le phénomène.

croissent avec la température et que la transformation s'arrête dès que le gaz cyanique exerce sur son isomère une pression déterminée pour chaque température.

Températures.	Tensions de transformation.
160°	56mm
170°	68
180°	94
195°	125
215°	157
227°	180
251°	235
330°	740
350°	1200

Il y a lieu d'insister ici sur la différence profonde qui existe entre la transformation isomérique de l'acide cyanique liquide et celle de sa vapeur.

Supposons que l'on introduise dans une enceinte maintenue à 0° de l'acide cyanique liquide. Une partie va se réduire en vapeur et saturer l'espace, puis simultanément le liquide se transformera rapidement et d'une manière complète en cyamélide. La vapeur qui sature l'espace libre au-dessus du liquide conserve quelque temps la tension maximum qu'elle avait avant le changement isomérique du liquide; ce n'est que lentement qu'elle se transforme en cyamélide qui apparaît peu à peu en couche mince et uniforme sur les parois du vase.

A 0° la transformation de la vapeur finit par être complète, parce que la tension de transformation inverse de la cyamélide est nulle ou négligeable à cette température.

Mais si l'on considère de la vapeur d'acide cyanique dans une enceinte à 200°, la transformation isomérique de cette vapeur ne pourra plus être complète. Après avoir diminué peu à peu, elle gardera une valeur minimum constante, qui est sa *tension de transformation*, et qui est identique à celle que l'on obtient en portant la cyamélide à cette même température de 200°.

La *tension de transformation* d'une vapeur pour une température donnée se distingue donc de sa *tension maximum*, relative à la même température par sa valeur absolue, et, par ce fait, qu'elle ne s'établit en général que plus lentement.

Cette distinction, établie par les recherches de MM. Troost et Hautefeuille, entre la tension maximum d'une vapeur et sa tension de transformation, permet de comprendre le phénomène complexe présenté par

une substance qui, à une même température, peut se vaporiser et se transformer. On a d'abord, pendant un temps plus ou moins long, une tension maximum de vapeur, limitant le phénomène physique de la vaporisation ; puis finalement une tension maximum qui limite le phénomène chimique de la transformation isomérique.

70. **Transformation allotropique du phosphore.** — Ces faits bien établis ont permis d'analyser complètement les phénomènes de la transformation allotropique du phosphore blanc en phosphore rouge, qui rappellent en tous points ceux de la transformation isomérique de l'acide cyanique. Le phosphore rouge produit finalement a une double origine : une partie provient de la transformation rapide du phosphore blanc resté liquide ; l'autre provient de la transformation plus lente du phosphore qui était passé à l'état de vapeur.

La facilité avec laquelle se fait la transformation du phosphore liquide, porté à une température supérieure à 280°, est de tous points comparable à la production de la cyamélide aux dépens de l'acide cyanique liquide ; comme celle-ci, elle porte sur la totalité du phosphore resté liquide. Quant à la vapeur de phosphore, qui avait d'abord sa tension maximum, elle éprouve comme celle de l'acide cyanique une transformation limitée; la transformation cesse lorsque la tension, après avoir diminué graduellement, atteint une nouvelle valeur qui est identique à celle que l'on obtiendrait en portant le phosphore rouge à cette même température. Cette dernière tension est sa tension de transformation pour cette température.

La détermination des tensions maxima de la vapeur du phosphore, au-dessus de la pression atmosphérique, n'avait jamais été tentée à cause des difficultés qu'elle présente. MM. Troost et Hautefeuille ont déterminé directement ces tensions maxima à 360° et à 440°, en mesurant simultanément la température et la tension correspondante de la vapeur du phosphore ordinaire porté rapidement à ces températures.

La tension de transformation relative à ces températures s'obtenait en déterminant la quantité de vapeur de phosphore non transformée, après un temps suffisamment long.

C'est ainsi qu'ont été obtenus les résultats suivants :

Température.	Tension maximum. Atmosphères.	Tension de transformation. Atmosphères.
360°	3,2	0.12
440°	7,5	1,75

La détermination directe de la tension maximum de la vapeur de phosphore pour des températures supérieures à 440° eût été trop dangereuse : les auteurs en ont employé une autre qui est indirecte, mais plus commode ; ils en ont d'ailleurs vérifié l'exactitude en comparant les résultats qu'elle donne à 360° et à 440° avec ceux qu'avait fournis la méthode directe.

Voici en quoi elle consiste : On chauffe de haut en bas un tube vertical terminé à son extrémité inférieure par une ampoule qui contient un poids de phosphore un peu supérieur à celui qui peut se vaporiser. Après plusieurs heures de chauffe, le phosphore rouge qui provient de la transformation du liquide est tout entier dans l'ampoule, et celui qui résulte de la transformation de la vapeur tapisse les parois du tube, sous forme d'un enduit uniforme et translucide de couleur rouge pourpre.

La somme des poids de cet enduit et du phosphore resté en vapeur donne le poids total de la vapeur qui s'était formée d'abord, et permet par suite de calculer la force élastique maximum correspondante.

Au-dessus de 520°, la transformation du liquide est trop rapide pour que la tension maximum de la vapeur ait le temps de s'établir. Au-dessus de 550°, la transformation du phosphore liquide étant plus rapide que sa vaporisation, on ne peut plus obtenir une pression supérieure à la tension de transformation ; ce que l'on reconnaît à ce que la vapeur de phosphore ne change plus d'état. La marche du phénomène ne se modifie pas jusque vers 580°, limite qu'il n'a pas été possible de dépasser, la pression que le verre avait à supporter étant alors de 56 atmosphères.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Température.	Tensions maxima. Atmosphères.	Tensions de transformation. Atmosphères.
360°	3,2	0,12
440°	7,5	1,75
487°	»	6,8
494°	18,0	
503°	21,9	
510°	»	10,80
511°	26,2	
531°	»	16,0
550°	»	31,0
577°	»	56,0

Depuis les travaux de Schrœtter, la question des modifications allotropiques du phosphore avait été étudiée par M. Hittorf. Ce chimiste

annonça, en 1867, que le phosphore possède sous chacun de ces deux états une tension de vapeur distincte. Il admit que la force élastique du phosphore ordinaire, a près avoir diminué pendant la formation du phosphore rouge, atteignait une limite qui restait toujours supérieure à celle que l'on obtenait en partant du phosphore rouge. Les expériences précédentes montrent que, pour toutes les températures, la tension de transformation est, pour le phosphore, comme pour l'acide cyanique et le cyanogène identiquement la même, quel que soit celui des isomères qui serve de point de départ. Les résultats obtenus par le savant professeur de Münster s'expliquent par ce fait que ses expériences, très exactes d'ailleurs, n'ont pas été suffisamment prolongées. En effet, en 1871, M. G. Lemoine a constaté qu'après un temps suffisamment long, le poids du phosphore réduit en vapeur à 440° est le même pour le phosphore ordinaire et le phosphore rouge. C'est une extension du résultat auquel MM. Troost et Hautefeuille étaient arrivés, dès 1868, pour la tension de transformation de l'acide cyanique.

71. **Analogie de la transformation isomérique, de la dissociation et de l'évaporation.** — Il y a entre ces divers ordres de phénomènes une analogie qu'il est utile de signaler parce qu'elle peut servir très souvent de guide lorsqu'on veut prévoir certaines particularités des phénomènes généraux de la transformation isomérique et de la dissociation.

La tension de dissociation d'un composé solide, susceptible de se décomposer en un corps solide et un gaz, comme la tension maximum des vapeurs émises par un liquide contenu dans un espace limité, est constante à une température déterminée; elles croissent toutes les deux avec la température et d'autant plus rapidement que cette température est plus élevée. C'est au moins ce que M. Isambert a constaté pour les composés ammoniacaux qu'il a étudiés; la forme des courbes des tensions de dissociation de ces corps est semblable à celle des tensions de vapeur de l'eau et de l'alcool, et ces diverses courbes sont susceptibles de se superposer parfois dans une grande étendue. Un abaissement de température amène la condensation d'une partie de la vapeur d'un liquide dans l'espace où il est enfermé, ou l'absorption d'une partie du gaz dégagé dans la dissociation, de telle façon que la tension maximum d'une part, et la tension de dissociation de l'autre, revienne à la valeur qui correspond à la nouvelle température.

On peut vaporiser totalement un liquide à une température donnée, en enlevant la vapeur qui presse le liquide, à mesure qu'elle se forme;

on peut, à cette même température, condenser la vapeur, la ramener à l'état liquide, en la comprimant, car elle ne peut posséder une tension supérieure à la tension maximum pour cette température. Les mêmes particularités se retrouvent pour le composé que l'on détruit ou qu'on reforme suivant que l'on exerce sur le composé avec le gaz (ou les gaz) qui s'en dégagent une pression moindre ou supérieure à la tension de dissociation à cette température. Il n'y a donc pas, à proprement parler, de température de décomposition totale d'un corps ; d'ordinaire, nous les décomposons à la pression ordinaire, mais ils continueraient d'exister à cette température si l'on exerçait sur eux, avec le gaz qui s'en dégage, une pression supérieure à 76 centimètres; de même qu'il n'y a de température d'ébullition d'un liquide que relativement à la pression que la vapeur qui s'en dégage exerce sur lui.

L'analogie est tout aussi grande entre la transformation isomérique et l'évaporation. Le cyanogène et l'acide cyanique peuvent évidemment être assimilés aux vapeurs de deux substances solides, ayant comme l'arsenic la propriété de passer directement, dans les circonstances ordinaires, de l'état solide à l'état de vapeurs, ce qui n'apporte aucun changement essentiel dans la comparaison faite plus haut.

L'analogie se poursuit dans les phénomènes calorifiques qui accompagnent ces transformations physiques ou chimiques. La production d'une vapeur, de même que la décomposition d'un composé direct ou la transformation isomérique en un produit plus volatil, nécessite toujours une absorption de chaleur restituée dans le changement inverse.

DE LA MESURE DES QUANTITÉS DE CHALEUR DÉGAGÉES DANS LES RÉACTIONS CHIMIQUES. — NOTIONS DE THERMOCHIMIE.

L'étude des quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques date de Lavoisier. Les travaux de Favre et Silbermann et surtout, dans ces dernières années, ceux de MM. Berthelot et Thomsen, ont enrichi la science de nombreuses déterminations calorimétriques[1].

72. **Calorie.** — Les quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques sont évaluées en calories.

[1] Dans une note placée à la fin de ce volume nous décrirons succinctement les méthodes élégantes et précises de M. Berthelot et nous choisirons quelques types de calculs. Pour plus de détails nous renverrons le lecteur aux *Essais de mécanique chimique de M. Berthelot.*

L'union de l'hydrogène et de l'oxygène est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 29 500 calories. Cela signifie que 1 gramme d'hydrogène, en se combinant avec 8 grammes d'oxygène pour former 9 grammes de vapeur d'eau, dégage assez de chaleur pour élever de 1° la température de 29 500 grammes d'eau ou $29^{k},500$ d'eau. Si, conservant *le gramme comme unité de poids des substances en réaction*, on prend comme définition de la *calorie, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1 kilogramme d'eau*, les nombres seront mille fois plus petits et l'on aura l'avantage de supprimer les deux derniers chiffres sur l'exactitude desquels on ne peut compter. L'unité de chaleur étant ainsi définie, on aura par exemple pour la réaction :

H + O = HO gaz. $+ 29^{cal},5$.

73. **Remarque.** — Il est important de préciser, lorsqu'on formule une réaction thermique, l'état physique des corps réagissants. Dans la réaction ci-dessus, l'eau est à l'état de vapeur ; pour avoir la chaleur de formation de l'eau liquide, il faudra ajouter la quantité de chaleur abandonnée par la condensation de 9 grammes de vapeur d'eau, soit $4^{cal},82$, et l'on aura pour la réaction :

H + O = HO liquide . . . . $+ 34^{cal},5$.

Si l'eau est supposée à l'état solide, il faut ajouter à ce nombre la quantité de chaleur abandonnée par la solidification de 9 grammes d'eau ($+ 0^{cal},75$), ce qui donne :

H + O = HO solide . . . . $+ 35^{cal},25$.

Pour faciliter ces transformations de formules, on rapporte, en thermochimie, les chaleurs de vaporisation et de fusion à l'équivalent évalué en grammes, au lieu de les rapporter à l'unité de poids comme on le fait en physique.

74. **Notions de thermochimie.** — On a vu, en étudiant les conditions dans lesquelles s'effectuent les réactions chimiques, que les réactions qui sont accompagnées d'un dégagement de chaleur sont les seules qui puissent se produire directement, en dehors de l'influence de toute énergie étrangère. C'est là un fait d'expérience.

M. Berthelot, qui a montré tout le parti que l'on peut tirer des don-

nées thermiques pour l'explication des réactions de la chimie, a énoncé le principe suivant, plus général :

Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

Nous choisirons quelques exemples simples, vérifiant ce principe et mettant en évidence le parti que l'on peut tirer des considérations de cet ordre pour la prévision des réactions.

1° *Réactions complètes.* — Le chlore déplace le brome et l'iode de leurs combinaisons hydrogénées, le brome déplace l'iode. — Tous les corps étant gazeux, on a pour la formation de ces hydracides les dégagements de chaleur suivants :

$H + Cl = HCl$ . . . . $+ 22^{cal},0$
$H + Br = HBr$ . . . . $+ 13^{cal},5$
$H + I = HI$ . . . . $- 0^{cal},8$.

Les réactions

$$Cl + HBr = HCl + Br$$
$$Cl + HI = HCl + I$$

seront par conséquent accompagnées des dégagements de chaleur respectivement égaux à $+ 8^{cal},5$ et $+ 22^{cal},8$, tandis que les réactions inverses seraient accompagnées d'une absorption de chaleur.

De même

$Br + HI = HBr + I$ . . . . $+ 14^{cal},3$

tandis que

$I + HBr = HI + Br$ . . . . $- 14^{cal},3$.

de ces deux résections, c'est la première qui se produit.

Le chlore déplace le brome et l'iode, le brome déplace également l'iode, de toutes leurs combinaisons métalliques, et en effet la chaleur de formation des chlorures est supérieure à la chaleur de formation des bromures, supérieure elle-même à la chaleur de formation des iodures.

Mais inversement l'acide iodhydrique transformera en iodures les chlorures d'argent, de plomb, de mercure, parce que de telles réactions correspondent à un dégagement sensible de chaleur. Il suffit pour le constater de projeter dans un flacon rempli d'acide iodhydrique gazeux du chlorure de plomb, qui se transforme immédiatement en

iodure jaune, du chlorure de mercure qui se transforme en iodure rouge, du chlorure d'argent qui jaunit et devient insoluble dans l'ammoniaque.

Voici les données thermiques qui se rapportent à la réaction de l'acide iodhydrique sur le chlorure d'argent.

$$HI + AgCl = AgI + HCl \quad \dots\dots \quad +12^{cal},6$$

nombre égal à la différence des chaleurs de formation des acides chlorhydrique et iodhydrique ($+ 22^{cal},8$), diminuée de la différence des chaleurs de formation des chlorure et iodure d'argent ($29^{cal},4 - 19^{cal},2 = 10^{cal},2$).

Cette réaction ne se produit pas avec le chlorure de calcium et l'acide iodhydrique; la réaction serait négative, la différence des chaleurs de formation du chlorure et de l'iodure est en effet supérieure à $+22^{cal},8$.

Toutes les fois que la chaleur de formation d'un oxyde métallique est supérieure à la chaleur de formation de l'iodure, ce dernier, chauffé en présence de l'oxygène, sera transformé en oxyde. C'est ce qu'il est facile de vérifier avec l'iodure d'aluminium, qui prend feu lorsqu'on le chauffe à l'air, et laisse dégager l'iode. On a, en effet,

$$Al^2 + O^3 \quad \dots\dots \quad +97^{cal},9 \text{ environ.}$$
$$Al^2 + I^3 \quad \dots\dots \quad +43^{cal},2.$$

Le chlore, au contraire, chassera l'oxygène de la plupart des oxydes métalliques, et en effet la chaleur de formation du chlorure est en général supérieure à celle des oxydes. Cependant, lorsqu'on chauffe le chlorure d'aluminium dans l'oxygène, on constate un dégagement de chlore; on a en effet, pour la formation du chlorure, $+ 80^{cal},4$, nombre inférieur à $97^{cal},9$ qui représente la chaleur de formation de l'oxyde.

2° *Réactions incomplètes.* — Mais si, à la température à laquelle la réaction s'effectue, un corps composé entrant en réaction peut éprouver une décomposition partielle, une dissociation, la réaction demeurera incomplète et pourra se trouver renversée.

Ainsi, comparons les chaleurs de formation de la vapeur d'eau et des trois acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique :

$$H + O = HO \quad \dots\dots \quad +29^{cal},5$$
$$H + Cl = HCl \quad \dots\dots \quad +22^{cal},0$$
$$H + Br = HBr \quad \dots\dots \quad +13^{cal},5$$
$$H + I = HI \quad \dots\dots \quad -\ 0^{cal},8.$$

L'oxygène devrait déplacer le chlore, le brome et l'iode vis-à-vis de l'hydrogène.

Cependant, quand on fait passer dans un tube chauffé au rouge vif du chlore et de la vapeur d'eau, il se forme de l'acide chlorhydrique et l'on recueille de l'oxygène. A cette température l'eau est dissociée et l'acide chlorhydrique reste inaltéré; l'hydrogène libre se combine au chlore, et l'oxygène se dégage. Mais la réaction est incomplète et la réaction inverse peut être réalisée. En effet, l'oxygène décompose au rouge vif l'acide chlorhydrique en mettant du chlore en liberté : il se forme de la vapeur d'eau qui est partiellement dissociée à cette température; l'hydrogène se combine avec le chlore libre et il se reforme de l'acide chlorhydrique; la réaction sera encore incomplète.

Avec l'acide bromhydrique les phénomènes sont plus simples. A 500° ni l'acide bromhydrique, ni la vapeur d'eau ne sont dissociés; aussi, à cette température, l'oxygène déplacera complètement le brome de l'acide bromhydrique et la vapeur de brome sera sans action sur la vapeur d'eau.

Un mélange de 4 volumes d'acide iodhydrique et de 1 volume d'oxygène prend feu au contact d'un corps incandescent, et la réaction

$$HI + O = HO + I$$

est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+30^{cal},3$.

Ces derniers exemples suffisent pour montrer que, dans l'interprétation des réactions, il faut tenir compte de tous les phénomènes secondaires qui peuvent se produire.

Les réactions effectuées en présence de l'eau seront plus complexes encore, et nous devrons tenir compte des hydrates soit des bases, soit des acides, soit des sels qui sont susceptibles de prendre naissance dans les circonstances de température de l'expérience. Nous en trouverons de nombreux exemples en étudiant les doubles décompositions salines, et nous ne devrons pas perdre de vue que, dans les réactions effectuées en présence de l'eau, ce liquide entre en jeu non seulement comme dissolvant, mais le plus souvent comme un agent chimique qui intervient par ses réactions propres.

CHIMIE INORGANIQUE

LIVRE PREMIER

MÉTALLOÏDES

CHAPITRE PREMIER

OXYGÈNE

$O = 8$. . . . . 1^{vol}.
$\theta = 16$

De tous les corps connus, l'oxygène est le plus répandu dans la nature. L'air en contient le 1/5 de son volume, l'eau les 8/9 de son poids. Il entre comme élément essentiel dans la plupart des tissus des végétaux et des animaux, et l'on peut dire sans exagération qu'il forme au moins le tiers du poids de l'écorce terrestre.

Il fut découvert en 1774 par Priestley, en Angleterre, et par Scheele, en Suède. Mais c'est à Lavoisier que l'on doit la connaissance de ses propriétés principales et du rôle important qu'il joue dans les phénomènes de la combustion et de la respiration.

75. **Préparation de l'oxygène.** — 1° *Par le bioxyde de manganèse.* — On extrait ordinairement ce gaz du bioxyde de manganèse ou manganèse du commerce, produit naturel assez commun. On remplit à peu près aux trois quarts une cornue de terre (*fig.* 11) de bioxyde de manganèse pulvérisé, et l'on bouche le col de la cornue avec un bouchon de liège traversé par un tube recourbé, appelé *tube abducteur.* La cornue est placée dans un fourneau à réverbère, où on la soutient à l'aide d'un petit cylindre de terre (fromage). L'extrémité du tube abducteur plonge dans une cuve à eau et s'engage sous un têt à gaz, c'est-à-dire sous une

petite capsule de terre échancrée latéralement pour laisser passage au tube, et percée d'un trou en son centre. Quand l'appareil est ainsi disposé, on recouvre la grille du fourneau de charbons ardents, et l'on achève de le remplir avec des charbons noirs. Le charbon s'allume peu à peu, et la cornue peut ainsi être portée au rouge sans se fendre. Aussitôt que la température s'élève, on voit des bulles de gaz sortir de l'extrémité du tube abducteur, traverser l'ouverture supérieure du têt et venir crever à la surface de l'eau. L'air contenu dans la cornue se dilatant de plus en plus, à mesure qu'il s'échauffe, doit nécessairement sortir en partie de l'appareil. Quand on est arrivé à la température du

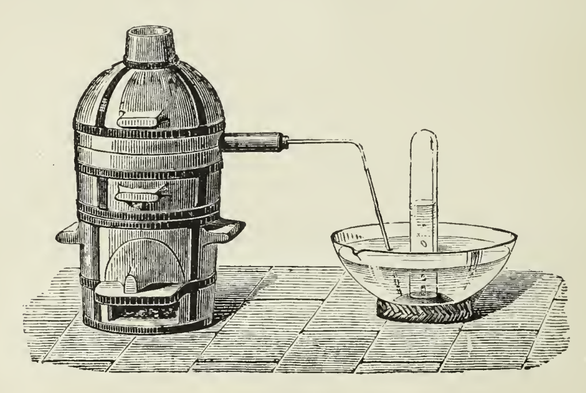


Fig. 11.

rouge, l'oxyde de manganèse se décompose à son tour, et de l'oxygène est mis en liberté à l'état gazeux. Il sortira donc alors de l'appareil, en chassant d'abord la petite quantité d'air restée dans la cornue. On le recueillera dans des cloches remplies d'eau, qui seront placées sur le têt à gaz. Pour obtenir du gaz oxygène exempt d'air, il convient de prendre celui que l'on recueille, après qu'il s'est dégagé de l'appareil un volume de gaz au moins égal à celui de la cornue.

On remarque d'ordinaire qu'un peu avant le dégagement de l'oxygène il se produit une notable quantité de vapeur d'eau, qui se condense en partie dans le tube et en partie dans l'eau que le gaz traverse à sa sortie de l'appareil; cette eau provient de l'hydrate d'oxyde de manganèse qui accompagne toujours, mais en proportion variable, le bioxyde de manganèse naturel; cette production de vapeur continue même, quoiqu'en moindre quantité, pendant que l'oxygène se dégage; de là le nuage qui se forme habituellement au milieu du gaz recueilli dans la

cloche. Une portion de la vapeur mélangée à l'oxygène a échappé à la condensation en traversant l'eau, et, en se refroidissant dans l'éprouvette, elle forme un brouillard.

On juge que l'opération est terminée lorsque, le fourneau étant encore rempli de feu, le gaz cesse de se dégager. Il faut alors fermer les ouvertures du fourneau, pour que la cornue se refroidisse lentement, et enlever le tube abducteur. Sans cette précaution, le refroidissement de l'appareil amenant une diminution du volume du gaz qui y est contenu, la pression de l'atmosphère forcerait l'eau à s'élever dans le tube et à pénétrer dans la cornue, qui serait infailliblement brisée.

Le produit qui reste dans la cornue après l'opération est un oxyde brun rougeâtre de manganèse, qui contient pour un même poids de manganèse les 2/3 de l'oxygène contenu dans le bioxyde; en d'autres termes, le bioxyde de manganèse a perdu, par la calcination, le 1/3 seulement de son oxygène.

La formule suivante représente cette décomposition :

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2.$$

Le résidu de l'opération est l'oxyde *salin* de manganèse, que l'on peut considérer comme formé par l'union des deux oxydes, ainsi que le suppose la formule $Mn^3O^4 = Mn^2O^3.\ MnO$.

Le bioxyde de manganèse contient d'ordinaire du carbonate de chaux qui se décompose, sous l'influence de la chaleur, en donnant de l'acide carbonique qui se dégage avec l'oxygène. On peut l'absorber facilement par la potasse; mais il n'en est pas de même pour l'azote qui provient de la décomposition des azotates de chaux et de magnésie qui existent toujours en petite quantité dans le manganèse naturel. L'oxygène extrait du manganèse contient quelquefois 2 ou 3 pour 100 d'azote provenant de cette source.

Un kilogramme de bioxyde de manganèse parfaitement pur peut donner 85 litres d'oxygène ; le manganèse du commerce n'en donne guère plus de 60 à 65 litres.

2° *Au moyen du chlorate de potasse.* — Pour obtenir de l'oxygène pur, on se sert ordinairement de chlorate de potasse, qui peut se transformer, sous l'influence de la chaleur, en chlorure de potassium et oxygène. On remplit une petite cornue de verre à peu près au tiers de chlorate de potasse; la cornue est munie d'un tube abducteur, qui se rend dans la cuve à eau, sous un têt à gaz ; on la chauffe à l'aide d'un petit fourneau à main (*fig.* 12). La chaleur fait

d'abord dégager la petite quantité d'eau retenue mécaniquement par les cristaux ; elle se condense dans le col de la cornue, que l'on incline de manière à empêcher le liquide de retomber vers les parties chaudes de l'appareil. Les cristaux fondent ensuite, et l'on voit bientôt se dégager du sein de la masse liquide de nombreuses bulles d'oxygène, qui entraînent avec elles, quand le dégagement est rapide, une poussière ténue de chlorate de potasse qui se contense dans le col de la cornue, et quelquefois même pénètre dans le tube abducteur. On recueille le gaz, comme dans l'opération précédente, après avoir laissé perdre l'air primitivement contenu dans l'appareil. Au bout de quelque temps, la matière contenue dans la cornue s'épaissit, et le dégagement se ralentit au point de cesser. On l'active en chauffant davantage, mais avec précaution, car, si la température s'élevait trop rapidement, la décomposition serait tellement vive que le gaz, ne

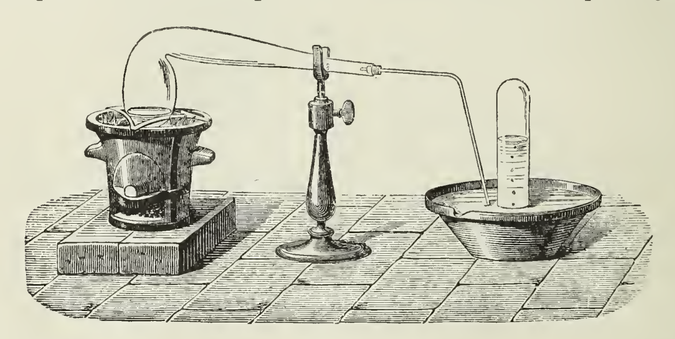


Fig. 12.

trouvant plus d'issue suffisante, pourrait faire éclater l'appareil en projetant sur l'opérateur une matière fondue qui le brûlerait grièvement.

Le chlorate de potasse se décompose d'abord en chlorure de potassium, oxygène et perchlorate de potasse, beaucoup moins facile à décomposer que le chlorate. On comprend alors pourquoi l'opération s'arrête.

L'équation suivante rend compte de cette première phase de l'opération :

$$2(KO,ClO^5) = KO,ClO^7 + KCl + O^4.$$

On voit donc que le chlorate a seulement perdu le tiers de son oxygène ; il perdra les deux autres tiers, si l'on chauffe davantage, de sorte que l'on pourra représenter le résultat final de l'opération par l'équation :

$$KO,ClO^5 = KCl + O^6.$$

On opère d'ordinaire sur 30 grammes de chlorate de potasse, qui donnent 4 litres d'oxygène si l'on arrête l'opération, et c'est ce que l'on fait le plus souvent, au moment où tout le perchlorate de potasse est formé, et 12 litres, si l'on achève la décomposition.

76. **Influence des oxydes métalliques sur la décomposition du chlorate de potasse.** — Le chlorate de potasse se décompose très-facilement sans donner de perchlorate, quand on le mélange avec une petite quantité de sesquioxyde de fer ou d'oxyde noir de cuivre. Avec le sesquioxyde de fer la décomposition est même accompagnée d'un vif dégagement de lumière, aussi est-elle explosive et ne doit-on l'opérer que sur une petite quantité de matière. Avec le bioxyde de manganèse *naturel* le dégagement est aussi très rapide, et si l'on opère en chauffant deux tubes identiques qui contiennent l'un le mélange, l'autre le chlorate pur, on constate que l'oxygène se dégage du premier avant que le chlorate soit fondu dans l'autre. Le bioxyde provenant de la calcination du nitrate de manganèse n'accélère en aucune façon cette décomposition. On n'est pas encore fixé sur le mode d'action des oxydes métalliques, dans cette circonstance, d'autant plus qu'ils n'éprouvent aucun changement appréciable dans leur composition.

Le mode de préparation, avec addition d'oxyde de manganèse, exige que l'on chauffe la cornue contenant le mélange avec beaucoup de précautions, sans quoi la décomposition pourrait être assez brusque pour entraîner l'explosion de l'appareil. Mais on peut éviter tous les inconvénients en ajoutant au chlorate de potasse *son poids d'oxyde rouge de manganèse* grossièrement pulvérisé, et faisant dégager le gaz par un large tube abducteur. L'oxyde rouge de manganèse, provenant de la calcination du bioxyde de manganèse, a l'avantage de ne renfermer aucune des impuretés contenues dans ce corps (acide carbonique, azote), qui se mélangent à l'oxygène du chlorate de potasse quand on chauffe ce sel avec du manganèse ordinaire.

Dans les laboratoires où l'on consomme beaucoup d'oxygène, on opère la décomposition du mélange à parties égales de chlorate de potasse et d'oxyde rouge de manganèse dans une bouteille en fer (ordinairement une bouteille à mercure) qui porte un large tube également en fer par lequel le gaz se dégage.

M. Salleron construit, pour cet usage, une sorte de cornue en fonte formée de deux parties : l'une est à fond plat, large et peu élevée; l'autre, constituant le dôme, porte un large tube de dégagement (*fig* 13). Le dôme repose dans une rigole pratiquée sur le pourtour de la pièce

inférieure et le joint est fait avec du plâtre. — Si une obstruction se produisait, ou si le dégagement s'accélérait outre mesure, il ne pourrait en résulter aucun accident, car le joint céderait.

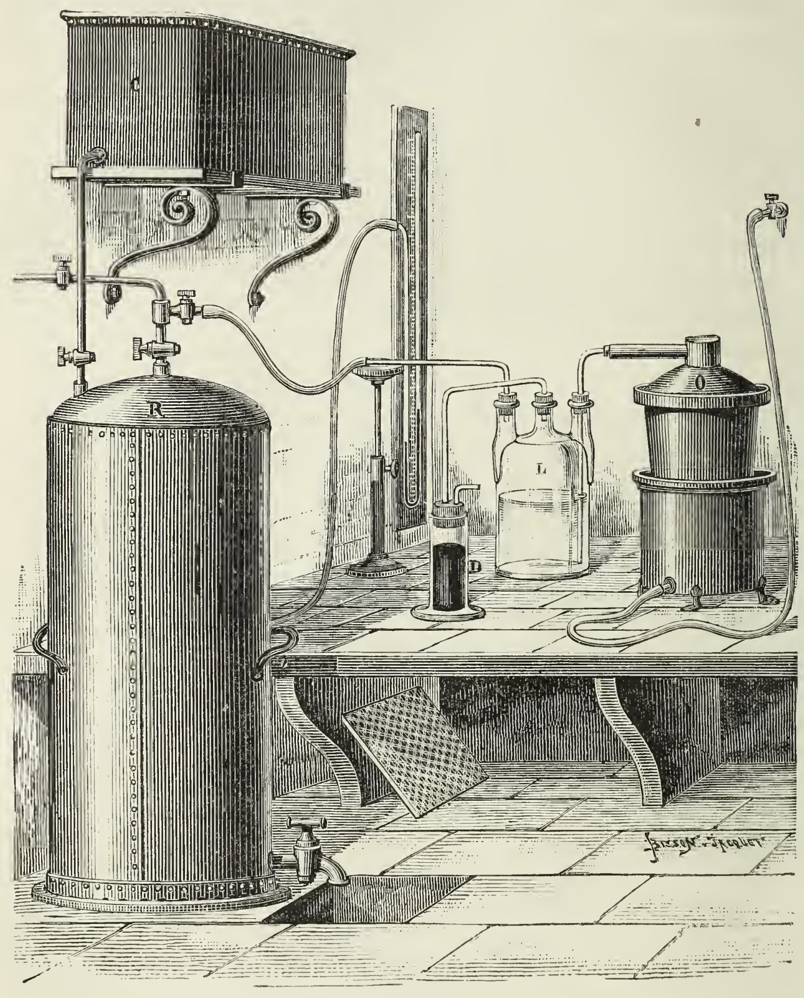


Fig. 13.

Le gaz est recueilli dans le gazomètre R.

77. **Gazomètres.** — Quand on veut recueillir une quantité un peu considérable d'un gaz quelconque, on fait usage d'un gazomètre. Ces appareils varient beaucoup dans les détails de leur construction : le ga-

zomètre R se compose d'un cylindre en zinc ou en tôle de fer, surmonté d'une calotte sphérique portant un robinet à sa partie supérieure. Ce robinet supporte un ajutage à deux branches, l'une reliée sur la figure à l'appareil à oxygène, l'autre permettant de conduire l'oxygène du gazomètre où on le voudra.

Pour se servir de ce gazomètre, il faut d'abord le remplir d'eau. Cette eau vient du réservoir C, elle arrive dans le gazomètre par un tube vertical qui plonge jusqu'au fond du gazomètre. L'air qui y est contenu s'échappe par le robinet supérieur. Latéralement le réservoir porte deux tubulures, l'une en haut, l'autre en bas sur la même génératrice du cylindre; elles sont réunies par un tube vertical en verre servant à indiquer le niveau de l'eau dans le gazomètre. Quand il est rempli d'eau, on le met en communication avec l'appareil producteur de gaz (comme le représente la figure), l'on ferme la communication avec le réservoir C et l'on ouvre le robinet inférieur pour faire couler l'eau que l'arrivée du gaz viendra déplacer. Le gazomètre étant rempli, on en fera circuler le gaz, comme nous avons dit, pour l'air qui le remplissait. L est un flacon laveur destiné à refroidir le gaz et à juger de son dégagement; ce flacon est relié à une éprouvette D, contenant du mercure servant à déterminer la pression maximum que doit supporter le gaz qui se produit dans la cornue O. Quant à la pression du gaz dans le gazomètre, quand on le vide ou quand on le remplit, on la mesure en réunissant la tubulure disponible du robinet supérieur à un manomètre à air libre et à colonne de mercure.

78. Un autre gazomètre, plus petit et plus portatif que le précédent, est fréquemment employé dans les laboratoires.

Il se compose de deux cylindres superposés : le premier C, ouvert, sert de cuvette; l'inférieur R, fermé de tous côtés, constitue le réservoir à gaz. Ils sont mis en communication par deux tubes, munis de robinets, partant tous deux du fond de la cuvette; le plus court *t* aboutit à la partie supérieure du cylindre fermé; l'autre T plonge jusqu'à la partie inférieure. Latéralement, le réservoir porte deux tubulures *d* et *d'*, reliées entre elles par un tube en verre servant à voir le niveau de l'eau dans l'appareil. Il porte en outre, à sa partie supérieure, un ajutage muni d'un robinet, et à sa partie inférieure, une tubulure recourbée, qu'on peut fermer avec un bouchon à vis V (*fig.* 14).

Pour se servir de ce gazomètre, on commence par le remplir d'eau. Pour cela, on en verse dans la cuvette et l'on ouvre les robinets des tubes *t* et T; l'eau pénètre dans le réservoir par le plus grand tube,

l'air contenu dans l'appareil s'échappe par le plus petit. Quand le gazomètre est plein d'eau, on ferme les robinets et l'on ouvre le bouchon à vis V. L'eau du gazomètre ne peut s'écouler, car elle est maintenue dans le réservoir par la pression de l'atmosphère s'exerçant sur la surface de l'eau dans la tubulure. Mais, si l'on introduit dans cette tubulure le tube abducteur du gaz, de manière que son extrémité pénètre dans le cylindre, le gaz, en se dégageant, se rendra à la partie supérieure, et l'eau s'écoulera par la tubulure dans un baquet sur lequel on dispose le gazomètre. On ferme le bouchon quand l'appareil est rempli de gaz.

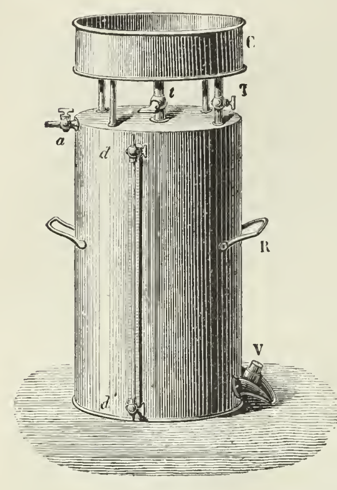


Fig. 14.

Si l'on veut maintenant en remplir une éprouvette, on met de l'eau dans la cuvette, et l'on place l'éprouvette, remplie d'eau, au-dessus de l'ouverture du petit tube *t*, on ouvre ensuite les robinets des deux tubes ; l'eau tombe par le plus grand et déplace du gaz qui va remplir l'éprouvette. Pour obtenir un dégagement continu, on ouvre les robinets du tube T et de l'ajutage latéral ; l'eau de la cuvette entre par le tube, et le gaz s'échappe par l'ajutage.

79. **Autres modes de préparation de l'oxygène.** — Il existe d'autres modes de préparation de l'oxygène, moins usités que les précédents, mais dont il est cependant utile de connaître la théorie.

Lorsqu'on chauffe du bioxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique concentré, cet acide, par suite de sa tendance à se combiner avec les bases, détermine la transformation du bioxyde en protoxyde ; il se produit du sulfate de protoxyde de manganèse, et le bioxyde perd la moitié de son oxygène :

$$2MnO^2 + S^2O^6,H^2O^2 = 2MnO,S^2O^6 + H^2O^2 + 2O.$$

La même réaction se produirait, pour la même raison, avec beaucoup d'autres suroxydes (bioxyde de baryum, de plomb, etc.) et avec les acides métalliques, libres ou combinés aux bases ; dans ce dernier, cas, l'acide sulfurique s'emparerait d'abord de la base et transforme-

rait l'acide en oxyde salifiable en dégageant une portion de l'oxygène ; c'est ce qui se produit, par exemple, avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, comme le montre la formule suivante :

$$2(KO,2CrO^3) + 4(S^2O^6,H^2O^2) = 2KO,S^2O^6 + 2(Cr^2O^3,3S^2O^6) + O^6 + 4H^2O^2.$$

On emploie peu l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, parce que l'opération est difficile à conduire ; l'acide sulfurique n'attaquant le manganèse qu'à la température de son ébullition, et encore d'une façon incomplète. Le vase est souvent brisé.

Mais on peut facilement utiliser le bichromate Il suffit de chauffer légèrement le mélange dans un ballon de verre pour obtenir un dégagement régulier : le résidu de l'opération est de l'alun de chrome sous la modification verte.

On peut encore obtenir de l'oxygène en chauffant légèrement une dissolution de chlorure de chaux (hypochlorite de chaux), à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution de chlorure de cobalt : sous l'influence du sesquioxyde de cobalt qui se forme dans cette circonstance, l'hypochlorite de chaux se décompose en chlorure de calcium et oxygène. L'oxyde de cobalt, à froid, se comporte donc vis-à-vis de l'hypochlorite, d'une manière analogue à celle de l'oxyde de fer vis-à-vis du chlorate de potasse :

$$CaO,ClO = CaCl + 2O.$$

Aucun des procédés précédemment indiqués ne fournit de l'oxygène absolument pur. Pour l'obtenir à cet état il faut décomposer par la chaleur l'oxyde de mercure préparé en décomposant le chlorure de mercure (sublimé corrosif) par la potasse. Celui que l'on obtient en calcinant l'azotate ou en le décomposant par la potasse retient des azotates dont la décomposition par la chaleur donnerait des produits azotés gazeux qui se mélangeraient à l'oxygène.

La décomposition s'effectuera dans une petite cornue en verre, ou dans un tube en verre vert : il suffira de chauffer avec une lampe à alcool :

$$HgO = Hg + O.$$

80. **Extraction de l'oxygène de l'air.** — La température développée dans nos combustions peut singulièrement s'élever quand on emploie un air plus riche en oxygène que l'air ordinaire, ou surtout quand on

se sert d'oxygène pur. Puisque c'est toujours l'air qui fournit à tous nos combustibles l'oxygène dont ils ont besoin pour brûler, pourquoi n'essayerions-nous pas d'isoler d'abord l'oxygène de l'atmosphère pour le faire agir ensuite seul, ou tempéré partiellement par son mélange avec une certaine proportion d'air ordinaire.

On ne connaît aucun corps capable d'absorber l'azote sans s'emparer en même temps de l'oxygène; on ne peut donc résoudre la question qu'en s'emparant de l'oxygène, à l'aide de corps qui n'ont aucune action sur l'azote et qui peuvent, dans certaines circonstances, abandonner facilement le gaz qu'ils ont absorbé. L'expérience de Lavoisier (100) sur la composition de l'air résout théoriquement le problème; mais la lenteur et la difficulté de l'absorption de l'oxygène par le mercure la rendent impraticable en grand. Nous indiquerons sommairement les divers procédés qui ont été proposés pour l'extraction de l'oxygène de l'air. Aucun d'eux n'a été jusqu'ici l'objet d'une application industrielle de quelque importance.

1° *Expérience de M. Boussingault.* — M. Boussingault substitue la baryte au mercure. Il fait passer un courant d'air sur de la baryte chauffée au rouge sombre dans un tube de porcelaine. La baryte le dépouille de son oxygène, en se transformant en bioxyde de baryum, et laisse dégager l'azote; quand elle est saturée d'oxygène, on élève la température du tube de porcelaine au rouge vif : le bioxyde de baryum se décompose en oxygène qui se dégage et en baryte qui servira à une nouvelle opération. Il arrive toujours un moment où la baryte, perdant sa porosité à chaque opération, cesse de pouvoir servir à l'absorption de l'oxygène[1]. M. Boussingault a pu néanmoins employer dix-sept fois de suite la même matière. Le principal inconvénient de ce procédé tient surtout à sa lenteur; il faut, en effet, pour saturer d'oxygène un petit volume de baryte, contenu naturellement dans un petit espace pour la facilité du chauffage, faire passer un volume d'air énorme avec une assez faible vitesse. On peut bien augmenter la rapidité du courant, mais alors l'air ne se dépouille plus que partiellement de son oxygène; il faut alors en faire passer une bien plus grande quantité.

2° *Préparation de l'oxygène par l'acide sulfurique.* — H. Sainte-Claire Deville et M. Debray ont préparé l'oxygène d'une manière continue par l'acide sulfurique du commerce. On transforme industriellement

[1] L'addition d'une certaine quantité de chaux à la baryte, d'après M. Gondolo, lui donnerait une infusibilité plus grande et lui permettrait de conserver beaucoup plus longtemps la porosité nécessaire à une facile absorption de l'oxygène.

l'acide sulfureux en acide sulfurique par l'oxygène de l'air; si l'on décompose, à son tour, l'acide sulfurique, par l'action de la chaleur, on obtiendra de l'oxygène et de l'acide sulfureux, qui pourrait facilement servir à la préparation de nouvelles quantités d'acide sulfurique, si l'on ne trouvait plus avantageux de l'employer à la production des sulfites.

La formule de la décomposition est la suivante :

$$S^2O^6,H^2O^2 = S^2O^4 + O^2 + H^2O^2.$$

L'appareil se compose d'une cornue en grès CC (*fig.* 15) remplie de

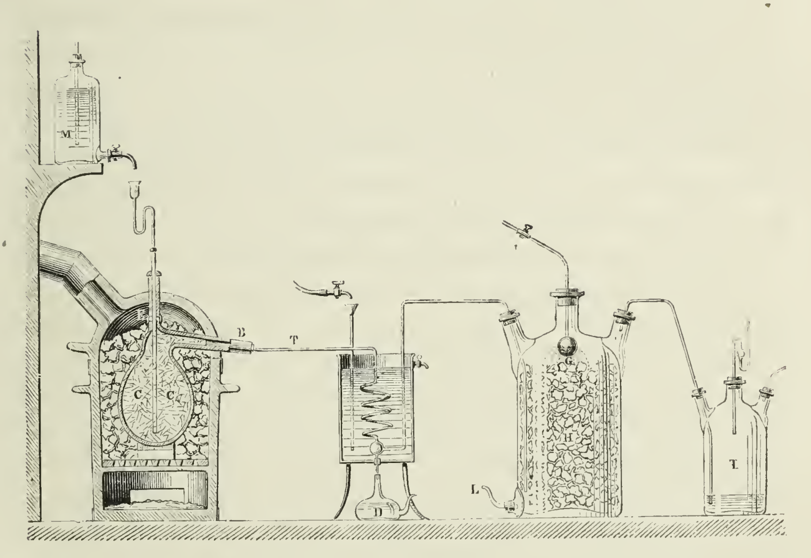


Fig. 15.

petites lames de platine ou même de fragments de porcelaine ou de brique. Un tube en platine traverse la tubulure E et vient aboutir au fond de cette cornue ; il est surmonté d'un tube en S, dans lequel on fait couler goutte à goutte de l'acide sulfurique contenu dans un vase de Mariotte M. Cet acide tombe, à son tour, dans le tube de platine avec la même régularité, et sa vapeur se décompose au contact des corps chauds contenus dans la cornue portée au rouge vif.

Les gaz résultant de la décomposition sortent par un tube T en platine, qui les conduit dans un serpentin en plomb, refroidi constamment. L'eau s'y condense avec un peu d'acide échappé à la décomposition.

et vient tomber dans un vase florentin D. Mais le mélange d'acide sulfureux et d'oxygène se rend dans un grand flacon H rempli de pierre ponce concassée, sur laquelle on fait arriver constamment de l'eau en gouttes, au moyen d'une pomme d'arrosoir G. Cette eau forme une couche d'une certaine épaisseur au fond du flacon ; on maintient son niveau constant à l'aide d'un tube latéral L qui permet à l'excès de l'eau de s'échapper sous une pression convenablement réglée. L'acide sulfureux se dissout complètement dans cette eau qu'on peut, d'ailleurs, remplacer par une dissolution de soude ou de potasse, si l'on veut avoir des sulfites. L'oxygène, à peu près pur, se rend dans un autre flacon I, où, pour plus de sûreté, il traverse une dissolution alcaline qui peut servir presque indéfiniment, puisque l'oxygène qui y arrive ne contient plus que très peu ou pas d'acide sulfureux; de là, il se rend dans les gazomètres.

L'écoulement de l'eau du gazomètre et celui de l'acide une fois réglés, il ne reste plus qu'à entretenir le feu dans le fourneau, pour que l'opération marche avec une régularité parfaite. Mais il est difficile de préparer de grandes quantités d'oxygène par ce procédé. L'acide sulfuriquehydraté est difficile á décomposer, même au rouge, et la partie non décomposée attaque énergiquement, á cette température, les cornues en grès ou en terre et les désagrège rapidement. On peut bien remplacer la cornue en grès par un cylindre en platine, rempli également de lames de platine, mais l'appareil devient alors très coûteux. Il faut en outre chauffer le platine dans un manchon en terre, pour empêcher l'hydrogène du foyer de traverser le platine.

3° *Préparation de l'oxygène au moyen du chlorure de cuivre.* — M. Mallet a proposé de préparer l'oxygène en décomposant l'eau par le chlore à une température élevée. Cette réaction fournit de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique :

$$HO + Cl = HCl + O.$$

Le chlore est obtenu, dans ce procédé, en décomposant par la chaleur le chlorure de cuivre Cu Cl, qui se dédouble en sous-chlorure de cuivre (Cu^2 Cl) et chlore. Le sous-chlorure de cuivre mis ensuite au contact de l'acide chlorhydrique et de l'air reproduit le chlorure de cuivre en dissolution, que l'on dessèche et que l'on calcine de nouveau.

$$Cu^2Cl + HCl + O = 2CuCl + HO.$$

On produit donc théoriquement une quantité d'oxygène égale à celle que l'on a empruntée à l'atmosphère; on voit, en outre, que ce même procédé permettrait également de dégager le chlore de l'acide chlorhydrique en employant une substance, le sous-chlorure, sans cesse régénérée dans le cours des opérations.

Malheureusement, ces essais, tentés déjà autrefois par quelques chimistes, n'ont pas donné de résultats véritablement pratiques, par suite de la facilité avec laquelle le sous-chlorure de cuivre attaque les vases de terre (cornues ou tubes) dans lesquels s'opère la décomposition du chlorure de cuivre. Il ne paraît pas que l'on ait surmonté cette difficulté.

4° *Préparation au moyen des manganates.* — Lorsqu'on fait passer de l'air sur un mélange d'oxyde de manganèse et de soude porté au rouge naissant vers 350° dans un four à réverbère, on produit facilement du manganate de soude, que la vapeur d'eau décompose vers 450° en oxygène et en un mélange d'oxyde de manganèse et d'alcali :

$$MnO^2 + NaO,HO + O = NaO,MnO^3 + HO$$
$$NaO,MnO^3 + HO = MnO^2 + NaO,HO + O.$$

Le mélange de bioxyde de manganèse et d'alcali, une fois régénéré, est prêt à absorber de nouveau l'oxygène de l'air.

Ce procédé, dû à Tessié du Mothay et à M. Maréchal, a fonctionné régulièrement pendant quelque temps à Pantin, près Paris. Mais l'étendue des surfaces qu'il faut chauffer vers le rouge et l'altération du four par les alcalis le rendent très coûteux dans la pratique.

81. **Propriétés physiques de l'oxygène.** — L'oxygène pur est un gaz sans odeur, sans couleur et sans saveur. Son poids spécifique est 1,1056. On aura donc le poids d'un certain volume d'oxygène en multipliant le poids du même volume d'air, pris dans les mêmes circonstances de température et de pression, par ce nombre 1,1056. Ainsi 1 litre d'oxygène à 0°, et sous la pression de 760, pèse $1^{gr},293 \times 1,1056 = 1^{gr},430$. Il est peu soluble dans l'eau; 21 litres d'eau dissolvent 1 litre d'oxygène : en d'autres termes, son *coefficient de solubilité* est 1/21.

Jusqu'à ces dernières années l'oxygène a été regardé comme un gaz permanent. Le 2 décembre 1877, M. Cailletet, en détendant brusquement de l'oxygène refroidi à —29° et comprimé à 300 atmosphères, vit

apparaître dans le tube capillaire de son appareil un brouillard intense, indice de la liquéfaction ou même de la solidification du gaz. — Plus récemment (mai 1882) le même expérimentateur opérant sur l'oxygène refroidi à —105° (évaporation de l'éthylène liquide) a observé une sorte d'ébullition tumultueuse au moment de la détente, ébullition qui persiste pendant un temps appréciable et ressemble à une projection de liquide.

De son côté, en décembre 1877, M. R. Pictet liquéfiait l'oxygène à —140° et sous la pression de 320 atmosphères. L'oxygène était produit par la décomposition en vase clos du chlorate de potasse, et le gaz était refroidi par évaporation de l'acide carbonique liquide.

82. **Propriétés chimiques.** — L'oxygène est éminemment propre à la combustion. Que l'on plonge, en effet, dans une éprouvette contenant de l'oxygène une allumette que l'on vient d'éteindre, mais qui présente encore quelques points rouges, on la voit se rallumer avec une petite explosion, et brûler avec vivacité tant qu'elle reste dans ce gaz. Ce caractère nous permettra facilement de reconnaître s'il reste encore de l'air dans les appareils où on prépare l'oxygène. Une allumette imparfaitement éteinte, comme dans l'expérience précédente, se rallumera à l'extrémité du tube abducteur aussitôt que l'oxygène commencera à se dégager. On met encore en évidence cette propriété de l'oxygène par les expériences suivantes.



Fig. 16.

On introduit dans un flacon à large ouverture, rempli d'oxygène, un petit godet de terre, soutenu par un fil de fer qui s'enfonce dans un large bouchon que l'on fait reposer sur les parois du goulot (*fig.* 16). Si l'on met dans le godet un morceau de charbon rouge, aussitôt qu'il a le contact de l'oxygène, on le voit brûler avec rapidité, en produisant une assez vive lumière ; la combustion cesse bientôt et le charbon s'éteint. Si alors on examine le gaz contenu dans le flacon, on voit qu'il est devenu impropre à la respiration et à la combustion, qu'il trouble l'eau de chaux et rougit la teinture de tournesol. Ces propriétés caractérisent le gaz acide carbonique.

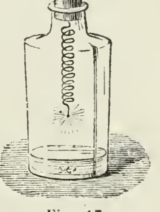
Si l'on remplace le charbon par un morceau de soufre enflammé, on voit celui-ci brûler avec une flamme bleuâtre beaucoup plus vive que celle qu'il produit en brûlant dans l'air. Quand la combustion est terminée, l'oxygène a disparu ; il est remplacé par un gaz d'une odeur suffocante, impropre à la combustion et rougissant vivement la teinture

bleue de tournesol que l'on introduit dans le flacon : c'est du gaz acide sulfureux.

Avec le phosphore, l'expérience est plus brillante. Aussitôt que le phosphore enflammé a le contact de l'oxygène, il brûle avec une flamme si vive que l'œil a peine à en supporter l'éclat. Il se produit, pendant la combustion, des flocons blanchâtres, qui viennent tapisser les parois du vase. Ils sont remarquables par l'énergie avec laquelle leur dissolution rougit la teinture bleue de tournesol; on a donc encore un acide, l'acide phosphorique.

On comprend alors pourquoi Lavoisier a donné à ce corps le nom d'*oxygène* (ὀξύς, acide; γεννάω, j'engendre); mais il faudrait bien se garder de croire que l'oxygène soit le seul corps qui puisse engendrer des acides. On connaît aujourd'hui un certain nombre d'acides qui ne contiennent pas d'oxygène.

Le fer fortement chauffé lance parfois, quand on le forge, des parcelles métalliques qui brûlent avec vivacité dans l'air; nous devons donc nous attendre à le voir brûler plus vivement encore dans l'oxygène : c'est ce qu'on réalise dans l'expérience suivante, due à Ingenhousz.


Fig. 17.

On suspend à un bouchon de liège une lame de ressort aussi mince que possible, que l'on a préalablement contournée en spirale (*fig.* 17). L'extrémité inférieure de ce ressort est effilée; on l'engage dans un morceau d'amadou. On enflamme d'abord l'amadou et l'on plonge le ressort dans un flacon, contenant de l'oxygène, dont le fond est recouvert d'eau. Le bouchon de liège qui soutient le ressort ferme alors la tubulure. L'amadou brûle avec vivacité dans l'oxygène et porte au rouge la pointe d'acier; la combinaison du fer avec l'oxygène se fait avec énergie, et la chaleur dégagée est si intense, que l'on voit l'extrémité du ressort se transformer en un globule d'oxyde de fer fondu, tellement incandescent qu'en tombant sur le fond du flacon il s'y incruste profondément, même après avoir traversé la couche d'eau qui le recouvre. Au commencement de l'expérience, le fer projette de tous côtés des étincelles brillantes, qui disparaissent quand le métal est recouvert par l'oxyde fondu, mais qui reparaissent aussitôt que le globule d'oxyde, devenu suffisamment pesant, s'est détaché du métal.

83. Ces diverses expériences établissent de la manière la plus incontestable que les corps ne *brûlent* dans l'oxygène que parce qu'ils se

combinent avec lui. Comme dans toutes les combinaisons énergiques, il y a dégagement considérable de chaleur et de lumière. — Ajoutons que si ces mêmes corps brûlent dans l'air avec moins de vivacité, il est vrai, que dans l'oxygène, c'est parce que ce gaz y existe, mais mélangé avec une certaine proportion d'azote qui tempère la réaction.

84. **Combustion vive et combustion lente.** — Le fer exposé à l'air se ternit et peut même, au bout d'un temps suffisant, se transformer totalement en rouille. Ce corps est un hydrate de sesquioxyde de fer. C'est donc, en définitive, un produit d'oxydation du fer. Le phénomène de la production de la rouille est un phénomène de combustion ou d'oxydation; mais comme cette combustion n'a pas été accompagnée d'un dégagement de chaleur sensible, on lui a donné le nom de *combustion lente*, pour la distinguer des précédentes, qui sont appelées, par opposition, *combustions vives*.

Toutefois il ne faudrait pas croire que la combustion lente ne produise aucune chaleur; mais, comme l'oxydation est très lente, la chaleur se dissipe à mesure qu'elle se produit. Quand l'oxydation est vive, toute la chaleur est dégagée, en un instant; elle peut alors porter à l'incandescence la masse d'oxyde de fer formé.

85. **La respiration est un phénomène de combustion.** — La respiration des animaux est encore un phénomène de combustion lente où il est facile de constater un dégagement de chaleur. Le sang noir ou veineux, se trouvant, dans les poumons, en contact avec l'oxygène de l'air, l'absorbe en dégageant de l'acide carbonique et se transforme en sang artériel. L'acide carbonique provient de la combustion, dans la profondeur des tissus, de certains principes carbonés du sang; il en résulte assez de chaleur pour que toutes les parties du corps soient maintenues à une température constante chez chaque animal, mais plus élevée chez les animaux à respiration active (animaux à sang chaud) que chez ceux qui respirent lentement (animaux à sang froid).

C'est à Lavoisier que nous devons l'explication de la combustion et de la respiration; avant lui on était bien loin de soupçonner la moindre analogie entre ces deux ordres de phénomènes, si naturellement rapprochés par la découverte et l'étude des propriétés de l'oxygène.

86. **Définition actuelle de la combustion.** — Nous ne pouvons toutefois terminer ce chapitre sans faire remarquer que le mot de *combustion*, synonyme d'oxygénation pour les contemporains de Lavoisier, doit être pris aujourd'hui dans un sens plus étendu.

Les chimistes modernes ont démontré que le cuivre pouvait brûler

dans la vapeur de soufre, que le phosphore, plongé dans le chlore, s'y enflammait comme dans l'oxygène. Le mot de *combustion* doit donc être pris dans le sens plus large de *combinaison*. Mais, dans le langage habituel, on conserve néanmoins au mot de *combustion* le sens restreint que lui avait donné Lavoisier.

87. **Corps comburants. — Corps combustibles.** — Dans la combustion du charbon dans l'oxygène, l'oxygène est dit le corps *comburant*, le charbon est le corps *combustible;* mais, comme le sens du mot *combustion* a été étendu, nous entendrons sous la désignation de corps *comburants* tous les corps qui jouent dans une combinaison le même rôle que l'oxygène, et de *combustibles* tous ceux qui jouent le rôle du charbon. Exemples : dans la combustion du cuivre dans la vapeur de soufre, le cuivre est combustible, le soufre comburant; de même le chlore est comburant, vis-à-vis du phosphore qui est combustible : le phosphore brûle dès qu'on l'introduit dans une atmosphère de gaz chlore.

Il faut bien remarquer ce qu'il y a de conventionnel dans ces désignations de comburant et de combustible. On peut à volonté enflammer un jet d'hydrogène au milieu d'une atmosphère d'oxygène, ou un jet d'oxygène dans une atmosphère d'hydrogène; dans les deux cas il y a combinaison de deux corps avec production d'eau et même dégagement de chaleur. Si donc on dit avec Lavoisier que l'oxygène est comburant et l'hydrogène combustible, c'est-à-dire que l'hydrogène est brûlé par l'oxygène, on fait une convention qui n'a rien de nécessaire, puisque la convention contraire aurait pu être faite. Mais il est indispensable, une fois qu'elle est établie, de désigner sous le nom de comburants les corps qui se comportent comme l'oxygène vis-à-vis de l'hydrogène, et sous celui de combustibles les analogues de l'hydrogène.

88. **Historique de la théorie de la combustion.** — Nous avons supprimé pour plus de clarté, dans l'exposé de la théorie de la combustion, tous les détails historiques qui se rattachent à cette importante question; nous allons rapidement les résumer ici, afin de montrer l'état de la chimie avant Lavoisier, et la transformation qu'elle a subie sous l'influence des travaux de ce puissant génie.

Les premières observations importantes sur ce sujet remontent à 1630, époque à laquelle Jean Rey, médecin du Périgord, fit connaître le fait de l'augmentation de poids de l'étain et du plomb pendant la calcination. D'après lui, cet effet était dû à une absorption de l'air. On retrouve cette opinion dans les écrits de plusieurs savants anglais, parmi lesquels il convient de citer Robert Hooke (1665), et surtout John Mayow, qui pu-

blia, en 1674, un travail sur l'augmentation de poids éprouvée par le plomb et l'antimoine pendant leur calcination.

Mais, dès le commencement du dix-huitième siècle, les chimistes séduits par des hypothèses ingénieuses, perdent complètement de vue le fait si important de l'augmentation de poids des métaux oxydés, dont l'étude attentive pouvait seule conduire à la véritable théorie de la combustion.

Becker, chimiste allemand, attribua (1705) ce phénomène à une substance volatile ou à un *soufre* qui s'échappait de tous les corps combustibles, lorsqu'ils brûlaient. Son élève, Georges-Ernest Stahl, développa cette idée; il donna à cette substance le nom de *phlogistique*. D'après lui, tous les corps combustibles sont composés de phlogistique et d'un radical particulier non combustible. Ainsi le soufre contient du phlogistique et de l'acide sulfurique; le fer du phlogistique et de l'oxyde de fer. En brûlant, le fer laisse dégager son phlogistique, et il ne reste plus que de l'oxyde de fer. La réduction d'un oxyde métallique par un corps combustible s'opérait par le transport du phlogistique passant du corps combustible à l'oxyde métallique, qui se trouvait ainsi réduit. De là les expressions de *déphlogistiquer* et de *phlogistiquer* qui correspondent aux termes d'*oxyder* et de *désoxyder* ou réduire. Ce qui doit surtout surprendre, c'est que les disciples de Stahl aient considéré le phlogistique comme doué de pesanteur; il résultait en effet de cette manière de voir que le fer, en perdant du phlogistique pour passer à l'état d'oxyde de fer, devait diminuer de poids; les expériences des chimistes du siècle précédent auraient prouvé le contraire, si l'on s'était donné la peine de les répéter avec la balance, au lieu de les nier d'une manière systématique.

Si l'on remarque que, par son hypothèse, Stahl explique et relie entre eux, d'une manière très simple et probable (la notion des poids oubliée), tous les phénomènes de combustion, on comprendra que ce chimiste soit devenu l'auteur d'une théorie chimique adoptée par tous les savants pendant plus d'un demi-siècle, et défendue au moment de sa chute par les meilleurs chimistes de l'époque.

Cette théorie avait cependant subi bien des modifications avant que Lavoisier vînt la détruire. Le phlogistique avait été regardé comme le principe du feu; Macquer le supposait identique au principe de la lumière, parce que l'acide azotique, l'oxyde d'or et l'oxyde d'argent sont réduits par la lumière du soleil. Enfin, en 1774, Bayen fit voir que la théorie de Stahl ne pouvait expliquer la décomposition de

l'*oxyde de mercure* (chaux de mercure), que la chaleur seule suffit à réduire. D'après lui, la transformation du mercure en chaux (oxydation du mercure) ne provient pas d'une perte de phlogistique, mais de la combinaison du métal avec l'air, dont le poids, ajouté à celui du métal, déterminait l'augmentation de poids de celui-ci. On revenait ainsi aux idées de Jean Rey. La même année, Lavoisier entreprit quelques expériences pour démontrer, d'une manière péremptoire, l'absorption de l'air pendant l'oxydation. Il chauffa, pendant plusieurs heures, un grand matras en verre hermétiquement fermé, contenant de l'air et de l'étain; ce métal se recouvrit d'une épaisse couche de cendre métallique (oxyde). L'appareil, pesé avant et après l'opération, n'avait pas varié de poids; mais, quand il l'eut ouvert, l'air y pénétra et rendit le matras plus pesant de 10 grains. C'est à peu près de cette époque que date la découverte de l'oxygène (1774) par Priestley et Scheele. Scheele, partant de cette découverte, détermina la composition de l'air, et en 1777 il entreprit d'établir une théorie de la combustion. Comme il avait constaté que le phosphore, en brûlant dans le gaz oxygène, absorbe complètement ce gaz, il en avait conclu que l'oxygène s'était combiné avec du phlogistique et échappé sous forme de lumière et de chaleur. L'oxygène, en se combinant avec le phlogistique, dégageait toujours de la chaleur; mais la lumière n'apparaissait que si la quantité de phlogistique combiné était suffisamment grande. Comme on le voit, Scheele, imbu des idées de Stahl, avait négligé de peser le corps brûlé; l'explication véritable du phénomène de la combustion devait donc lui échapper.

Dans la même année, Lavoisier prouva que la combustion consistait en une absorption de gaz oxygène, et que l'augmentation de poids éprouvée par le corps en combustion était égale au poids de l'oxygène employé.

En 1789, il publia son *Traité de chimie*, où sont exposés, dans leur ensemble, ses travaux antérieurs, devenus le point de départ de la chimie moderne. Comme nous l'avons déjà dit (28) c'est surtout en introduisant l'usage des pesées dans l'étude des phénomènes chimiques, que Lavoisier a donné à la science une direction toute nouvelle.

OZONE.

89. L'oxygène peut acquérir dans certaines circonstances une odeur particulière et un pouvoir oxydant plus considérable que celui qu'il possède d'ordinaire. A cet état, on lui donne le nom d'*ozone* (ὄζη, odeur).

La découverte importante de l'ozone est due à Schœnbein. Ce savant constata, en 1840, que l'oxygène dégagé au pôle positif de la pile pendant la décomposition de l'eau sous l'influence du courant voltaïque, possédait les propriétés nouvelles que nous venons d'indiquer; il les attribua d'abord à un corps particulier mélangé à l'oxygène, mais une étude plus approfondie des propriétés et des circonstances de la production de l'ozone a fait abandonner cette hypothèse.

La transformation en ozone de l'oxygène pur ne peut laisser aucun doute : l'ozone est une modification allotropique de l'oxygène.

90. **Formation de l'ozone.** — L'oxygène est partiellement transformé en ozone par les actions électriques (électrolyse, étincelles, effluve); par l'action de la chaleur; enfin par réaction chimique.

1° *Par électrolyse de l'eau.* — D'après M. Schœnbein, l'ozone ne se produit dans la décomposition de l'eau par la pile que si les électrodes sont formées d'un métal inoxydable, et si l'eau est rendue conductrice par l'un des acides sulfurique, azotique, phosphorique, ou par quelques sels oxygénés. Les dissolutions des chlorures, bromures et iodures ne donnent pas d'ozone. M. Marignac, pour éliminer l'influence de l'azote que M. Schœnbein croyait nécessaire à la production de l'ozone, a opéré la décomposition de l'eau dans le vide. L'expérience a été continuée pendant plusieurs jours, et le quart de l'eau du voltamètre décomposé; à la fin de l'opération, l'oxygène était aussi odorant qu'au commencement. Ces résultats ont été vérifiés depuis par MM. Fremy et Ed. Becquerel. D'après M. Soret, en décomposant de l'eau additionnée de 1/5 d'acide sulfurique, dans un grand voltamètre refroidi à 5 ou 6° au-dessus de zéro, et dont les électrodes sont séparées par un diaphragme poreux, on peut obtenir un gaz odorant mais dont le pouvoir oxydant ne dépasse pas 1/100 du poids de l'oxygène recueilli.

2° *Par les étincelles électriques.* — L'ozone prend également naissance quand on fait passer une série d'étincelles dans de l'oxygène sec. C'est ce que M. A. de la Rive a démontré en 1846. Il faisait passer un courant lent d'oxygène sec, obtenu au moyen du chlorate fondu, à travers un tube de verre très étroit dans lequel il avait scellé deux fils de platine dont les extrémités étaient très rapprochées. L'un des fils étant mis en communication avec une machine électrique et l'autre avec le sol, il se produisait une série d'étincelles électriques dans le tube. L'oxygène qui se dégageait alors contenait une quantité très appréciable d'ozone, ce qui prouve bien que l'ozone n'est qu'un état particulier de l'oxygène. En 1851 MM. Becquerel et Fremy ont repris ces

expériences. Ils remplissaient des tubes de verre d'oxygène pur, et après les avoir fermés à la lampe, ils y faisaient passer une série d'étincelles au moyen de fils de platine qui traversaient leurs parois (*fig.* 19). Au bout d'un certain temps, la pointe des tubes étant ouverte sur une dissolution d'iodure de potassium, la diminution de volume de l'oxygène donnait le volume d'ozone produit. Ils constatèrent ainsi que la quantité d'ozone formé croissait pendant un certain temps (dix ou douze heures), au bout duquel l'électricité semblait détruire ce qu'elle avait produit d'abord.

La proportion d'ozone ainsi produit est toujours minime, mais on peut transformer presque intégralement l'oxygène en ozone, en opérant sur de l'oxygène contenu dans une éprouvette qui repose sur un bain

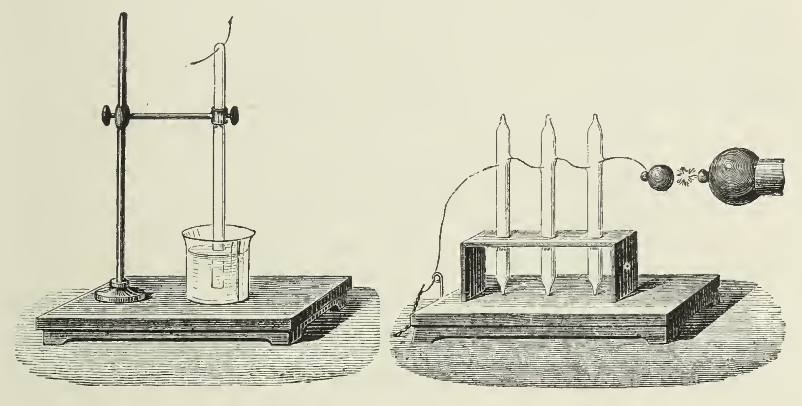


Fig. 18. Fig. 19.

d'iodure de potassium de manière à absorber l'ozone à mesure qu'il se forme (*fig.* 18). Afin d'éviter l'influence de l'azote de l'air, MM. Fremy et Becquerel ont encore fait l'expérience de la manière suivante : l'iodure de potassium était remplacé par une lame d'argent, le tube était placé sur de l'eau bouillie, recouverte d'huile, pour empêcher la dissolution de l'air.

L'expérience de la production de l'ozone par le passage de l'étincelle dans l'oxygène fut faite pour la première fois par Van Marum, en 1786. Il avait reconnu l'odeur particulière que prend alors l'oxygène et la propriété qu'il a d'être absorbé par le mercure, à ce point que, dans quelques-unes de ses expériences, l'oxygène contenu dans une éprouvette sur la cuve à mercure avait diminué du tiers de son volume. On attribua à cette époque l'odeur particulière à la *matière électrique*, et

l'oxydation de mercure à l'acide azotique formé dans l'expérience par l'azote que l'oxygène, préparé sans précaution particulière, pouvait contenir ; ces faits tombèrent dans l'oubli le plus complet jusqu'à l'époque où la découverte de M. Schœnbein rappela sur eux l'attention des savants.

3° *Par l'effluve.* — L'effluve est cette forme particulière de la décharge qui se produit entre les deux lames d'un condensateur. Cette décharge se produit sans élévation sensible de température et sans étincelle ; elle se manifeste dans l'obscurité, par une lueur dont la couleur dépend de la nature du gaz interposé.

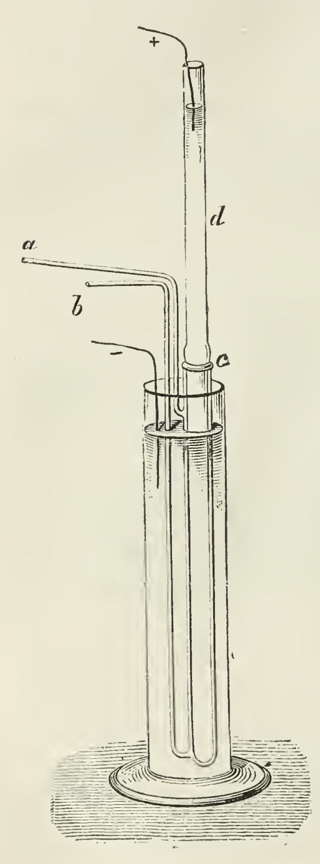


Fig. 20.

L'appareil à effluves, le plus commode à employer pour préparer l'ozone, est celui de M. Berthelot.

Il se compose de deux tubes de verre concentriques soudés en c. Dans l'espace annulaire compris entre ces deux tubes on fait circuler bulle à bulle, un courant d'oxygène qui arrive en *a* et sort en *b*. Dans le tube intérieur *d*, rempli d'eau acidulée par l'acide sulfurique, on fait plonger un fil de platine. L'appareil est disposé dans une large éprouvette remplie d'eau acidulée dans laquelle on immerge un second fil de platine. Les deux fils de platine sont reliés aux deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff (*fig.* 20).

C'est avec cet appareil qu'on obtient la plus forte proportion d'ozone ; elle atteint facilement 10 0/0 du poids total quand on opère à la température ordinaire. Mais, comme l'ont montré récemment MM. Hautefeuille et Chappuis dans un beau travail sur l'ozone, on peut facilement augmenter encore la quantité d'ozone obtenue par l'effluve en opérant avec un appareil convenablement refroidi [1].

[1] En remplaçant, par exemple, l'acide sulfurique étendu par du chlorure de méthyle

La proportion d'ozone obtenue dépend en effet, pour une même bobine, de la température de l'appareil. Sous la pression de 760 millimètres, MM. Hautefeuille et Chappuis ont obtenu les nombres suivants :

TEMPÉRATURE.	TENSION DE L'OZONE.	PROPORTION EN POIDS.
— 23°	108,70	0,214
0°	82,84	0,149
+ 20°	53,96	0,106

En opérant à — 80° (évaporation du protoyde d'azote liquéfié), on a pu atteindre la proportion de 60 pour 100 en volume.

On voit d'après les nombres ci-dessus que la tension double sensiblement quand on passe de + 20° à — 23°. Mais, à une même température, le rapport du volume de l'ozone au volume total est à peu près indépendant de la pression.

4° *Par la chaleur.* — MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu de l'ozone en faisant passer de l'oxygène dans un tube chauffé à 1400°.

Le tube de porcelaine dans lequel arrive l'oxygène, est traversé, suivant son axe, par un tube d'argent mince que parcourt un courant d'eau froide; la surface du tube métallique se recouvre d'un enduit de peroxyde d'argent. Pour donner toute certitude, par un tube de très petit diamètre concentrique au tube d'argent, et communiquant avec l'espace annulaire par une petite ouverture placée dans la partie médiane, on a pu extraire le gaz, et produire la décoloration de l'indigo et les réactions caractéristiques de l'ozone.

Dans cette expérience, l'oxygène porté à une température élevée est brusquement refroidi au contact du tube d'argent. H. Sainte-Claire-Deville qui, dans ses expériences de dissociation, s'est servi de cette disposition expérimentale, avait fait ressortir l'analogie des effets ainsi produits et de ceux que l'on obtient en faisant passer des étincelles électriques dans un gaz : ce dernier porté à une température élevée au contact du trait de feu, est brusquement refroidi par son mélange avec l'atmosphère ambiante.

5° *Phénomènes d'oxydation.* — On obtient de l'ozone en faisant passer de l'air *humide* sur des bâtons de phosphore contenus dans un tube

qui possède une conductibilité suffisante pour le passage de l'électricité, on obtient, par suite du refroidissement produit par l'évaporation spontanée de ce corps, un froid de — 23°.

de verre (Schœnbein). L'expérience réussit également, si l'oxygène est mélangé d'hydrogène ou d'acide carbonique qui sont sans action sur le phosphore. Toutefois l'ozone ne se produit qu'autant que le phosphore peut s'emparer d'une portion de l'oxygène, par conséquent l'oxygène pur ou mélangé d'une trop petite proportion d'un gaz inerte ne peut devenir odorant. Ces faits ont été constatés par M. Marignac.

L'expérience peut être disposée de la façon suivante (*fig.* 21) : à l'aide d'un aspirateur on fait passer un courant d'air dans un grand ballon renfermant des bâtons de phosphore et un peu d'eau. Au sortir du ballon le gaz se lave dans de l'eau pure et traverse ensuite une solu-

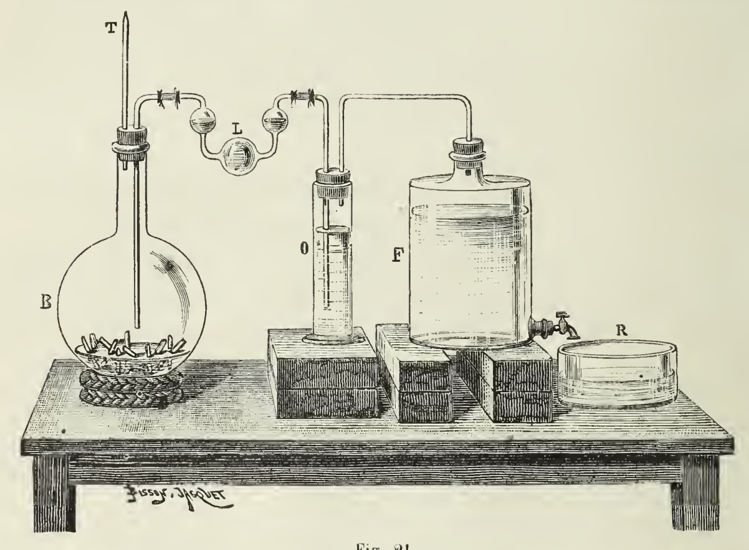


Fig. 21.

tion d'iodure de potassium amidonné qui bleuit en présence de l'ozone.

Il se produit également de l'ozone dans un grand nombre d'oxydations lentes. L'essence de térébenthine, l'essence d'amendes amères, agitées pendant quelque temps dans un flacon incomplètement rempli, s'oxydent partiellement; il se produit de l'ozone qui se dissout dans l'essence, et dont on peut manifester la présence par les réactifs habituels.

6° *Par réaction chimique.* — L'oxygène mis en liberté dans une réaction chimique, effectuée à basse température, est ozonisé.

Ainsi l'acide sulfurique concentré, réagissant sur le bioxyde de baryum, à une température qui ne dépasse pas 60°, dégage, ainsi que l'a montré M. Houzeau, de l'oxygène très odorant et très actif.

Le permanganate de potasse et l'acide sulfurique donnent égalment de l'ozone.

91. **Propriétés physiques.** — L'ozone a une odeur pénétrante ; il suffit que l'air en renferme $\frac{1}{1000000}$ pour que cette odeur soit nettement perçue. C'est celle qui se répand autour des machines électriques en activité, autour des bâtons de phosphore qui s'oxydent lentement.

L'ozone est bleu ; ce fait important a été mis en évidence par MM. Hautefeuille et Chappuis de la façon suivante :

En comprimant dans l'appareil Cailletet, dont le tube était refroidi par l'évaporation du chlorure de méthyle (— 23°), de l'oxygène ozonisé préparé lui-même à — 23°, ils ont vu le tube capillaire devenir bleu d'azur dès les premiers coups de piston ; la coloration s'accentue à me-

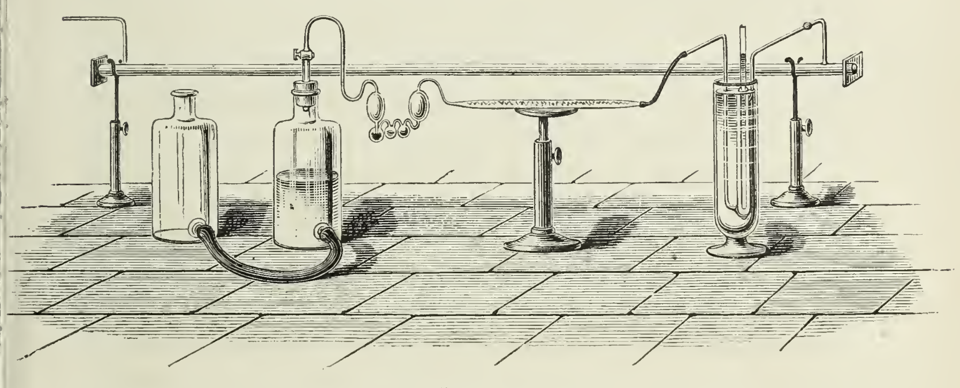


Fig. 22.

sure que la pression s'élève et passe au bleu indigo. La teinte devient plus foncée si on refroidit le gaz à — 88° (évaporation du protoxyde d'azote liquide).

Mais il suffit, pour rendre visible la couleur bleue de l'ozone, de faire arriver l'oxygène ozonisé au sortir de l'appareil à effluves, fonctionnant à la température ordinaire, dans un tube étroit de $1^m,50$ à 2 mètres de longueur et de regarder suivant l'axe du tube en plaçant à l'autre extrémité une surface blanche éclairée. Le tube, entouré de papier noir, est fermé à ses deux extrémités par deux lames de verre mince fixées à la cire ; le gaz arrive par un petit tube soudé latéralement et s'échappe dans l'atmosphère par une seconde ouverture pratiquée à l'extrémité opposée (*fig.* 22).

Avec l'ozone préparé à — 23°, la compression de l'ozone à 75 atmos-

phères, suivie d'une détente brusque, suffit à déterminer l'apparition d'un brouillard blanc suivant l'axe du tube. L'ozone est donc plus facile à liquéfier que l'oxygène.

Cette liquéfaction a, d'ailleurs, été obtenue par MM. Hautefeuille et Chappuis, en comprimant à 125 atmosphères un mélange d'oxygène et d'ozone refroidi à — 100° environ, par l'évaporation de l'éthylène liquéfié. Par la détente, le tube devient instantanément incolore et il contient dans la partie effilée et recourbée du tube une goutte liquide d'un bleu foncé; le liquide disparaît lentement en reproduisant un gaz bleu d'azur.

92. **Propriétés chimiques.** — L'ozone perd toutes ses propriétés quand on le fait passer à travers un tube chauffé à 240°; il se détruit même peu à peu quand on le chauffe dans un tube fermé vers 100°, et instantanément, quand on le met en contact avec de la vapeur d'eau bouillante qui peut l'échauffer à 100° en tous ses points. On peut donc admettre que l'ozone est détruit par une élévation de température ne dépassant pas 100°. La destruction se produit d'ailleurs lentement lorsqu'on abandonne l'ozone à lui-même, à la température ordinaire. On peut conserver plus d'une année de l'oxygène ozonisé dans des flacons maintenus à basse température. Le charbon en poudre, le bioxyde de manganèse, le noir de platine et la potasse détruisent l'ozone par simple contact. L'éther anhydre absorbe l'ozone avec lequel il contracte une combinaison stable qui est un oxydant énergique; agitée avec une petite quantité d'eau, elle forme immédiatement de l'eau oxygénée.

L'oxygène odorant se comporte, dans la plupart des cas, comme le chlore et le brome. Il décompose, en effet, l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté et formant de la potasse :

$$KI + O = KO + I;$$

si la solution d'iodure est additionnée d'empois d'amidon, le liquide bleuira. Un papier amidonné, imprégné d'iodure, deviendra bleu au contact de l'ozone et pourra servir de réactif à ce corps. Si l'ozone est en excès, l'iodure de potassium dissous sera transformé en iodate et la coloration bleue disparaîtra :

$$KI + 6O = KO,IO^5.$$

Quand l'ozone est *humide*, il oxyde la plupart des métaux et les amène à leur maximum d'oxydation. On fait l'expérience sur l'argent

et le mercure; mais si le gaz est sec, il n'y a pas d'oxydation, même avec le zinc. L'acide sulfureux et l'acide azoteux sont transformés en acide sulfurique et en acide azotique par l'ozone humide; l'acide arsénieux en acide arsénique; le sulfure de plomb noir est transformé en sulfate, le protoxyde de thallium blanc en sesquioxyde noir; l'ammoniaque au contact de l'ozone est oxydée et donne de l'acide azotique. Il détruit les matières organiques; il altère même rapidement le caoutchouc, il le perce et le rend cassant[1]; le tournesol, le sulfate d'indigo sont décolorés.

L'ozone est sans action sur l'azote (Berthelot).

Certaines essences, par exemple les essences de térébenthine et de cannelle, absorbent l'ozone et en acquièrent les propriétés oxydantes.

93. **Constitution de l'ozone.** — L'oxygène diminue de volume en se transformant partiellement en ozone et inversement l'oxygène ozonisé augmente de volume lorsqu'on détruit l'ozone.

L'ozone doit donc avoir une densité supérieure à celle de l'oxygène; mais la détermination directe de cette densité est impossible puisque l'ozone est toujours mélangé d'oxygène ordinaire. Pour l'obtenir M. Soret a fait diffuser à travers une plaque poreuse un mélange d'oxygène et d'ozone. La composition du gaz diffusé dépendant de la composition du mélange soumis à l'action de la plaque poreuse et de la densité de ses éléments, il est possible d'en déduire la densité de l'ozone d'une manière assez approchée. M. Soret a trouvé ainsi qu'elle était environ une fois et demie celle de l'oxygène ordinaire : 1,658.

Des considérations d'un ordre tout différent ont conduit M. Soret aux mêmes conclusions.

Prenons deux ballons égaux renfermant le même oxygène ozonisé; absorbons dans l'un l'ozone par l'essence de térébenthine ou de cannelle, détruisons dans le second l'ozone par la chaleur; l'augmentation de volume observée dans le second cas sera la moitié du volume de l'ozone contenu dans le premier ballon. Trois volumes d'oxygène donnent donc deux volumes d'ozone.

Remarquons d'autre part que l'oxygène ozonisé transforme l'iodure de

[1] Les appareils qui contiennent de l'ozone ne doivent donc avoir aucun raccordement en caoutchouc. Dans l'appareil représenté (*fig.* 22), on n'emploie les tubes en caoutchouc que pour amener l'oxygène desséché dans l'appareil à effluves; au sortir de cet appareil, les raccordements se font en reliant les tubes avec un mastic connu des constructeurs sous le nom de mastic de Golaz, qu'on manie comme de la cire à cacheter et que l'ozone n'altère pas.

potassium en iodate de potasse, l'acide arsénieux en acide arsénique, sans changer sensiblement de volume. Des analyses précises montrent que le volume d'oxygène absorbé par l'iodure ou l'acide arsénieux est exactement celui dont l'oxygène ozonisé augmente quand on détruit son principe odorant par la chaleur ou par le contact de la potasse.

On a été conduit par là à comparer l'ozone au protoxyde d'azote qui est formé de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes et qui produit des phénomènes d'oxydation sans changer de volume. L'ozone *pourrait résulter* de l'union de 2 volumes d'oxygène ordinaire et de un volume d'oxygène modifié, le tout formant 2 volumes d'un gaz capable, sous diverses influences, soit de reproduire de l'oxygène ordinaire avec une augmentation de volume de 1/3, soit d'oxyder les corps en cédant le 1/3 de son oxygène sans changer de volume.

Le symbole (O^3), correspondant à 2 volumes, on aurait :

$$O^2 + O = (O^3)$$
$$Az + O = AzO.$$

94. **Chaleur de formation.** — La transformation de l'oxygène en ozone est accompagnée d'une absorption de chaleur ; elle a été déterminée par M. Berthelot en oxydant, à l'aide de l'ozone, un poids connu d'acide arsénieux dissous et mesurant la chaleur dégagée.

Pour 8 grammes d'oxygène fixés, correspondant par conséquent à $3 \times 8 = 24^{gr}$ d'ozone employés à effectuer cette oxydation, le dégagement de chaleur était de $+ 34^{cal},4$.

La fixation de 8 grammes d'oxygène ordinaire sur l'acide arsénieux dissous eût été accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+ 19^{cal},6$.

La différence, soit $+ 14^{cal},8$ représente la chaleur abandonnée lors de la destruction de 24 grammes d'ozone, et la réaction

$$O^2 + O = (O^3)$$

serait accompagnée d'une absorption de chaleur de $- 14^{cal},8$.

L'ozone est par conséquent un corps explosif. Il se comporte en effet comme tel dans toutes ses réactions, et les diverses circonstances de formation que nous avons passées en revue sont bien celles qui caractérisent la formation des corps explosifs.

95. **De l'ozone dans l'atmosphère.** — Schœnbein, ayant constaté que le papier amidonné et ioduré bleuit peu à peu au contact de l'air,

en a conclu à l'existence de l'ozone dans l'atmosphère. Cette conclusion est exacte, mais le réactif employé par Schœnbein est incertain. Il résulte, en effet, des expériences de M. Cloez que les exhalaisons qui se dégagent des végétaux, fournissant des huiles essentielles, bleuissent le papier ioduré ; il en est de même des traces de vapeurs nitreuses, plus fréquentes dans l'atmosphère qu'on ne l'avait cru jusqu'alors ; une vive insolation peut même bleuir le papier ioduré et amidonné. Si l'on suspend, en effet, une éprouvette transparente et une éprouvette rendue opaque par une feuille de papier noir, et contenant toutes deux des feuilles de ce papier, sous une cloche renfermant de l'air humide et exposée aux rayons solaires, on verra le papier bleuir dans l'éprouvette transparente et rester blanc dans l'autre. M. Houzeau a proposé, avec beaucoup de raison, de substituer au réactif de M. Schœnbein un papier de tournesol rouge vineux, dont la moitié seulement a été imprégnée d'iodure de potassium. L'ozone, en décomposant ce corps, donne de la potasse qui ramène au bleu le papier rougi ; la partie non iodurée doit conserver sa teinte normale; on est ainsi mis en garde contre les causes d'erreurs qui pourraient résulter de l'action de vapeurs alcalines ou acides accidentellement contenues dans l'air essayé.

CHAPITRE II

AZOTE. — AIR ATMOSPHÉRIQUE

AZOTE

Az = 14. . . . . 2^{vol}.

L'azote fut confondu avec l'acide carbonique jusqu'en 1772, où Rutherford le distingua nettement de ce gaz.

96. **Préparation de l'azote.** — 1° *Par le phosphore.* — On l'extrait ordinairement de l'air. Ce fluide, comme nous le verrons bientôt, est un mélange formé presque exclusivement d'azote et d'oxygène. Il suffit donc d'absorber l'oxygène de l'air pour obtenir l'azote. On emploie souvent le moyen suivant : On met deux ou trois grammes de phosphore dans un têt en terre supporté par un flotteur de liège que l'on place sur une cuve à eau (*fig.* 25). On enflamme le phosphore et on le recouvre avec une grande cloche pleine d'air. La combustion est vive, et la cloche se remplit d'épaisses fumées d'acide phosphorique qui se dissolvent peu à peu dans l'eau. Au bout de quelques instants, le phosphore s'éteint et l'eau monte dans la cloche. Au commencement de l'expérience il s'échappe souvent des bulles gazeuses qui renverseraient la cloche si on ne la maintenait solidement avec la main. Ce fait provient de la dilatation éprouvée par l'air au contact du phosphore incandescent,

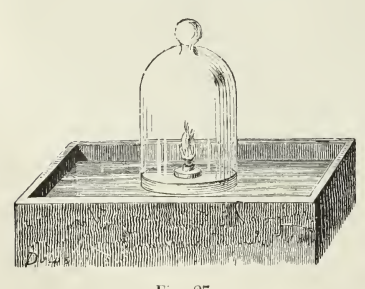


Fig. 25.

qui l'emporte d'abord sur la diminution de volume résultant de l'absorption de l'oxygène. On fait ensuite passer le gaz dans des éprouvettes, où l'on constatera ses propriétés.

Ce mode de préparation ne donne pas l'azote bien pur. Il contient encore un peu d'oxygène que le phosphore n'a pas absorbé, et la petite quantité d'acide carbonique qui est toujours contenue dans l'air. On peut enlever cet oxygène en introduisant dans chaque éprouvette un bâton de phosphore qui absorbe lentement l'oxygène à froid, mais d'une manière complète. L'expérience dure plusieurs heures ; on sait qu'elle est terminée quand les bâtons de phosphore cessent d'être lumineux. On enlève l'acide carbonique en introduisant dans une éprouvette qui con-

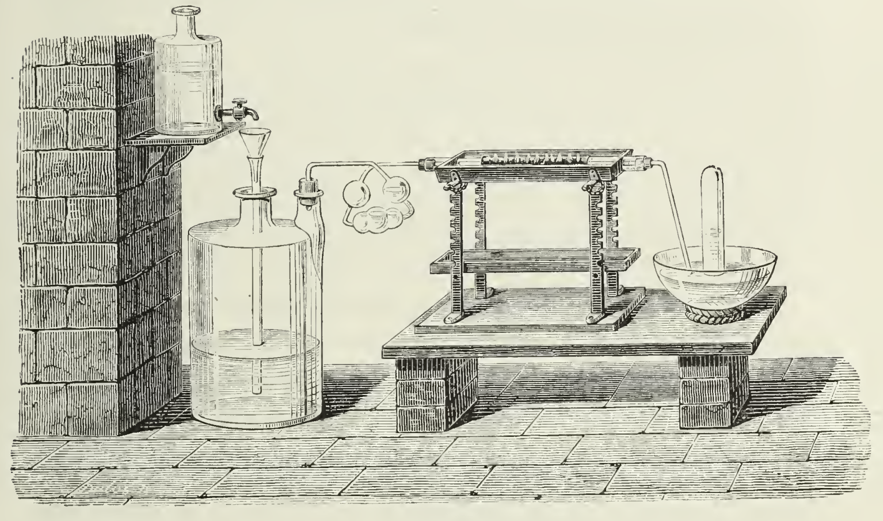


Fig. 24.

tient encore un peu d'eau, un petit fragment de potasse. On ferme ensuite l'éprouvette avec la main, et l'on agite pour mettre l'acide carbonique en contact intime avec la dissolution qui doit l'absorber.

2° *Par le cuivre.* — On prépare plus facilement l'azote pur de la manière suivante. On fait passer de l'air, préalablement dépouillé de son acide carbonique, sur du cuivre chauffé au rouge, qui absorbe alors très facilement l'oxygène de l'air.

Un grand flacon à deux tubulures contient de l'air. L'une des tubulures est traversée par un large tube terminé à sa partie supérieure par un entonnoir. Si l'on fait écouler de l'eau par ce tube, elle remplira la partie inférieure du flacon et chassera l'air, qui s'échappe par le tube

adapté à la seconde tubulure (*fig.* 24). Cet air traverse d'abord un tube à boules de Liebig, contenant une dissolution concentrée de potasse qui absorbera l'acide carbonique. Il pénètre ensuite dans le tube de verre chauffé qui contient la tournure de cuivre; il y perd son oxygène, qui s'unit au cuivre, et l'azote se rend, par un tube abducteur qui termine l'appareil, dans une cuve à eau où on le recueille.

Le tube de verre doit être peu fusible, et il est bon de l'entourer d'une feuille de clinquant afin d'éviter sa déformation.

3° *Par l'azotite d'ammoniaque.* — On peut encore préparer l'azote par d'autres procédés et notamment par la décomposition de l'azotite d'ammoniaque sous l'influence de la chaleur.

L'azotite d'ammoniaque, chauffé légèrement, se décompose en azote et en eau, d'après la formule suivante :

$$AzH^3,HO,AzO^3 = 2Az + 4HO.$$

On substitue à l'azotite d'ammoniaque, que l'on se procure difficilement, un mélange de deux dissolutions d'azotite alcalin et de chlorhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'on chauffe il se dégage de l'azote :

$$KO,AzO^3 + AzH^4Cl = KCl + 2Az + 4HO.$$

4° *Par l'ammoniaque.* — L'action du chlore sur l'ammoniaque donne également de l'azote: cette réaction sera indiquée à propos du chlore.

L'absorption de l'oxygène de l'air par le cuivre en présence de l'ammoniaque fournit un moyen commode de préparation de l'azote. M. Berthelot a indiqué le dispositif suivant :

On introduit dans un grand flacon d'une dizaine de litres de capacité 200 grammes environ de tournure de cuivre que l'on recouvre d'une dissolution ammoniacale, et le flacon bouché est abandonné à lui-même pendant un jour ou deux. Le bouchon porte un tube à entonnoir qui plonge jusqu'au fond du flacon et un tube de dégagement muni d'un robinet de verre. On déplace l'azote par de l'eau bouillie et on lave le gaz pour enlever l'ammoniaque entraînée.

97. **Propriétés physiques.** — L'azote est un gaz incolore, inodore et insipide. Sa densité est 0,9714 : 1 litre d'azote pèse donc $1,293 \times 0,9714 = 1,257$ à la température de 0° et sous la pression de 760. Il est très peu soluble dans l'eau. Un litre d'azote se dissout dans 40 litres d'eau.

En comprimant l'azote à 200 atmosphères dans son appareil, puis

opérant la détente brusque, M. Cailletet l'a condensé en petites gouttelettes liquides disparaissant rapidement (décembre 1877).

98. **Propriétés chimiques.** — L'azote est impropre à la respiration : les animaux meurent asphyxiés quand on les met sous une cloche contenant de l'azote. Il éteint les corps en combustion, mais ne s'enflamme pas. Il ne trouble pas l'eau de chaux, comme le fait l'acide carbonique, avec lequel on l'avait confondu avant Rutherford.

Pendant longtemps on a cru que l'azote ne pouvait se combiner directement avec aucun autre corps ; mais H. Sainte-Claire Deville a fait voir que ce gaz était absorbé par le bore légèrement chauffé : la combinaison est accompagnée d'un vif dégagement de chaleur et de lumière. Mais c'est là une exception assez rare.

Il forme *indirectement*, avec la plupart des corps, des combinaisons que nous devrons étudier avec le plus grand soin. Cependant, en se plaçant dans des conditions convenables, il est possible d'effectuer un certain nombre de combinaisons de l'azote avec quelques corps simples ou composés.

Nous signalerons, et ces réactions seront étudiées ultérieurement : la combinaison de l'azote et de l'hydrogène sous l'action des étincelles électriques (197 *bis*) ; la formation des vapeurs nitreuses sous l'influence des étincelles éclatant dans un mélange d'oxygène et d'azote ou accompagnant des oxydations vives ou lentes ; la formation des acides hypoazotique, nitrique, pernitrique par l'effluve ; la combinaison de l'azote et de l'acétylène par les étincelles électriques avec formation d'acide cyanhydrique.

M. Berthelot a constaté que, sous l'action de l'effluve à fortes tensions, l'azote et la vapeur d'eau réagissaient pour former de l'azotate d'ammoniaque.

Enfin, l'azote libre et pur est absorbé, sous l'influence de l'effluve, par un grand nombre de matières organiques, le papier, la dextrine par exemple. M. Berthelot a vérifié que, sous l'influence de tensions électriques faibles, comparables à celles qui existent dans l'atmosphère, cette fixation d'azote par les matières organiques se produisait également. C'est là un fait du plus haut intérêt, étant donné le rôle important que joue l'azote dans la nature.

AIR

99. L'air, au milieu duquel nous vivons, est un gaz sans saveur, sans odeur, et qui, sous une grande épaisseur, possède une couleur bleue

assez prononcée. On rapporte le poids spécifique des autres gaz à celui de l'air, qui a été pris pour unité ; 1 litre d'air pèse 1gr,293 à 0° et sous la pression 760 : la formule générale qui donne le poids d'un litre d'air à t^{o} et sous la pression H, est

$$p = \frac{1,293}{1 + \alpha t} \times \frac{H}{760},$$

dans laquelle α, coefficient de dilatation de l'air, est 0,00367.

La véritable composition de l'air n'est connue que depuis Lavoisier et Scheele. Avant eux on savait, d'après les expériences de Jean Rey (1630) sur la calcination de l'étain, et celle de Bayen (1774) sur la calcination du mercure, que certains métaux chauffés au contact de l'air se transforment, en augmentant de poids, en des matières qu'on désignait alors sous le nom de *chaux*, et que nous connaissons aujourd'hui sous le nom d'oxydes métalliques. Mais on ne savait pas si l'air était absorbable en totalité ou en partie ; ce fut là le point de départ des recherches de Lavoisier. Il vit bientôt que l'air était composé de deux principes, l'oxygène et l'azote.

100. **Expérience de Lavoisier.** — Lavoisier prit un ballon de verre à long col, dans lequel il introduisit du mercure (120 gr.). Le col fut doublement recourbé, de telle façon que, le ballon étant placé sur un

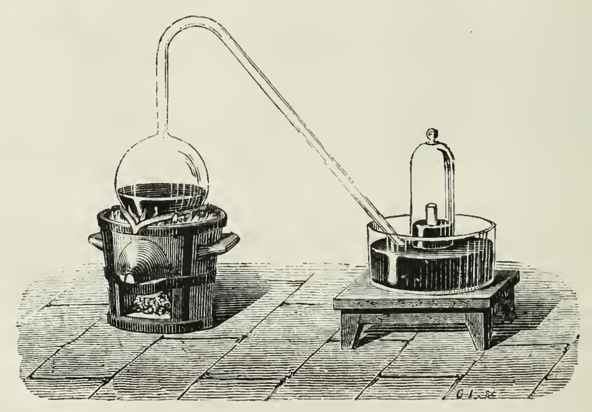


Fig. 25.

fourneau, la partie horizontale du tube courbé reposât sur le fond de la cuve à mercure, tandis que l'extrémité ouverte s'élevait notablement au-dessus du niveau de ce liquide (*fig.* 25).

Il mit alors une cloche graduée sur le mercure, de manière à empri-

sonner l'air du ballon, et pour que cette cloche pût tenir seule, et afin de pouvoir noter le volume de l'air emprisonné et sa pression, il aspira avec une pipette une portion de l'air de la cloche, ce qui permit au mercure de s'élever d'une certaine hauteur au-dessus de son niveau dans la cuve. Le volume de l'air et sa pression étant connus, il chauffa le mercure un peu au-dessous de son point d'ébullition, pendant 12 ou 15 jours environ. Le premier jour, le mercure s'altéra peu; mais, les jours suivants, il vit nager à sa surface des pellicules rouges, dont le nombre et l'étendue augmentèrent jusqu'au septième ou huitième jour. Il continua l'opération plusieurs jours encore après que leur formation parut s'être arrêtée et mit fin à l'expérience.

L'appareil refroidi, le mercure s'éleva dans la cloche bien au-dessus de son niveau primitif. Le volume de l'air s'était en effet réduit de 50 pouces cubiques environ à 42 ou 43 pouces. Le gaz restant présentait toutes les propriétés que nous avons attribuées à l'azote.

La substance rouge bien rassemblée, Lavoisier la chauffa dans une petite cornue de verre munie d'un tube abducteur se rendant sous une éprouvette; il vit alors cette poudre rouge se transformer totalement en mercure, en même temps qu'il s'en dégageait un gaz dont le volume représentait très exactement les 7 ou 8 pouces cubes absorbés, mais différant de l'air par l'énergie de ses propriétés. Ce gaz était l'oxygène récemment découvert par Priestley et par Scheele.

Il vérifia de plus que les deux gaz obtenus dans son expérience, mélangés, reproduisaient l'*air ordinaire* avec toutes ses propriétés.

L'air contient donc deux éléments : l'un, l'oxygène qui lui donne la propriété d'entretenir la combustion et la vie des animaux; l'autre, l'azote, qui tempère, sans modifier le résultat des combinaisons, l'action trop énergique de l'oxygène. Si l'on place, en effet, dans une atmosphère d'oxygène un animal à respiration active, il meurt bientôt dévoré par une fièvre ardente. Les combustions ordinaires, que nous dirigeons au gré de nos désirs et d'après nos besoins, seraient au contraire impossibles à régler, si elles s'opéraient au contact d'une atmosphère illimitée d'oxygène, et deviendraient pour nous la source des dangers les plus grands.

101. **Expérience de Scheele.** — Vers la même époque, Scheele démontrait que l'air diminuait de volume au contact des sulfures alcalins, mais en laissant toujours un volume fixe d'un résidu gazeux, dans lequel la vie et la combustion étaient impossibles. Ce gaz avait toutes les propriétés de l'azote, et sa proportion dans l'air était, d'après l'il-

lustre Suédois, un peu moindre que les 4/5 du volume primitif. Cette expérience, facile à interpréter quand on connaît la propriété que les sulfures alcalins ont d'absorber l'oxygène, n'est pas aussi propre que celle de Lavoisier à établir la composition de l'air d'une façon incontestable, puisqu'elle ne permet pas de régénérer la portion de l'air absorbée par le sulfure; mais elle conduit, comme méthode d'analyse, à des résultats plus précis. Le mercure n'absorbe que très difficilement l'oxygène raréfié, tandis que les sulfures alcalins l'enlèvent complètement à l'air; à la vérité, un peu d'azote peut être également absorbé par eux, de telle sorte que le volume de l'azote est un peu trop faible; mais, dans l'expérience de Lavoisier, il est beaucoup trop fort. L'air contient, en effet, 21 parties d'oxygène pour 79 d'azote, au lieu de 12 ou 14 d'oxygène pour 88 ou 86 d'azote données par cette expérience.

102. **Acide carbonique et vapeur d'eau dans l'air.** — On peut également démontrer dans l'air la présence d'une petite quantité d'acide carbonique par l'expérience suivante. On expose à l'air de l'eau de chaux dans un vase large et peu profond; il se forme à la surface des pellicules blanches qu'on fait tomber au fond du vase en agitant le liquide; on peut ainsi transformer la totalité de la chaux en carbonate de chaux. En chauffant ces pellicules, recueillies à la fin de l'opération, au rouge vif, dans une cornue de terre munie d'un tube abducteur se rendant sur la cuve à eau, on peut recueillir un gaz qui a toutes les propriétés du gaz carbonique dégagé dans la calcination de la pierre à chaux ou à bâtir, dans la respiration des animaux, dans la combustion du charbon. Il reste dans la cornue de la chaux vive. L'eau de chaux est faite avec de la chaux vive dissoute dans l'eau.

Il existe également de l'eau à l'état de vapeur dans l'atmosphère : on apprend en physique à en déterminer la quantité à un moment donné; nous n'indiquerons donc ici qu'un seul fait propre à mettre son existence en évidence. La potasse, par exemple, exposée au contact de l'air, se transforme rapidement en liquide, parce qu'elle absorbe assez d'eau pour s'y fondre.

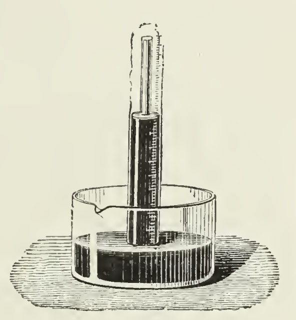
103. **Analyse de l'air.** — On emploie pour établir la composition exacte de l'air diverses méthodes qui dérivent toutes de ce principe : l'oxygène pouvant se combiner avec un grand nombre de corps qui n'ont aucune action sur l'azote, il est toujours facile d'isoler ce dernier en absorbant l'oxygène. Le corps destiné à absorber l'oxygène doit être seulement choisi parmi ceux qui ne donnent pas de corps gazeux, à la température ordinaire, en se combinant avec lui. Nous remarquerons,

en passant, que ces méthodes pourraient s'appliquer également à la préparation de l'azote.

104. 1° **Méthodes en volume.** — Dans ces méthodes, on détermine le volume des éléments qui entrent dans la composition de l'air.

On peut opérer de plusieurs manières.

1° *Analyse par le phosphore à froid.* — Une petite éprouvette graduée placée sur le mercure contient un volume d'air connu (100 divisions de l'éprouvette, par exemple). On introduit un bâton de phosphore humide assez long pour traverser l'éprouvette dans toute sa longueur. Aussitôt qu'il a le contact de l'air, on le voit répandre des fumées blanchâtres. Il se forme de l'acide phosphoreux qui se dissout dans l'eau apportée par le bâton, de sorte que sa surface se trouve constamment en contact par tous ses points avec l'oxygène contenu dans l'air (*fig.* 26). L'opération est terminée quand le phosphore ne paraît plus lumineux dans l'obscurité. Il ne reste plus qu'à enlever le bâton de phosphore et à mesurer le volume du gaz restant, en le ramenant à la pression ordinaire, et lui faisant subir les corrections provenant des changements de température et de pression survenus pendant la durée de l'expérience. En été, il suffit de quelques heures pour que l'absorption soit complète, mais, si la température est basse, l'opération peut nécessiter un temps beaucoup plus long.


Fig. 26.

2° *Analyse par le phosphore à chaud.* — Le procédé suivant est beaucoup plus rapide. On prend une petite cloche courbe, que l'on place sur la cuve à eau, et on y introduit un volume d'air, que l'on a mesuré à l'avance dans un tube gradué. On y fait entrer un petit fragment de phosphore, en le poussant avec un fil de fer enroulé en spirale à son extrémité, jusque dans la petite cavité que présente la cloche courbe (*fig.* 27). Cela fait, on retire le fil et l'on chauffe doucement ; le phosphore fond, et comme il était humecté d'eau, il est en général recouvert d'une petite couche de ce liquide, qu'il faut volatiliser sans briser le tube. On y parvient en modérant d'abord l'action de la chaleur ; il faut ensuite, aussitôt que l'eau est évaporée, chauffer vivement le phosphore, afin que sa vapeur s'enflamme dès qu'elle se forme. On voit alors une lumière verdâtre descendre du haut de la cloche vers le niveau de l'eau. Il serait dangereux de produire l'inflammation du phos-

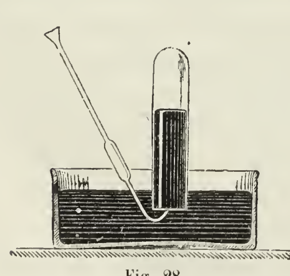
phore après avoir rempli la cloche de sa vapeur, car le mélange d'air et de phosphore constituerait un mélange détonant, dont l'explosion amenant la rupture de la cloche, aurait pour effet de projeter du phosphore enflammé sur l'opérateur.


Fig. 27.

3° *Analyse de l'air par l'acide pyrogallique et la potasse.* — Liebig a proposé d'utiliser, pour l'analyse de l'air, une réaction indiquée pour la première fois par M. Chevreul. L'acide pyrogallique, mis en présence d'une dissolution de potasse, brunit très rapidement à l'air, en absorbant l'oxygène de celui-ci. Il suffit donc d'introduire[1] successivement dans une éprouvette graduée placée sur le mercure, et contenant un volume déterminé d'air, une dissolution d'acide pyrogallique, que l'on doit faire au moment de s'en servir, et une dissolution de potasse. On agite ensuite doucement l'éprouvette; en quelques instants, l'absorption de l'oxygène est complète. On mesure le volume restant sur la cuve à eau. Ce procédé, d'un emploi très commode, s'applique également bien à l'analyse des mélanges gazeux contenant de l'oxygène.

Les méthodes précédentes sont connues sous le nom de *méthodes par absorption.*

105. **Résultat.** — Le résultat donné par ces diverses expériences est


Fig. 28.

[1] Pour introduire un liquide dans une éprouvette placée sur le mercure, on se sert d'une pipette (*fig.* 28), dont une extrémité est recourbée. On commence par plonger l'extrémité courbe dans le liquide, que l'on aspire avec la bouche par l'autre extrémité; il monte alors dans la pipette au-dessus du niveau dans le vase, et remplit en partie la boule. On ferme rapidement avec le doigt l'ouverture, et l'on engage l'extrémité recourbée de la pipette sous l'éprouvette; en soufflant avec la bouche par l'extrémité supérieure, on force une partie du liquide à pénétrer dans l'éprouvette.

toujours le même : l'air contient toujours 79 volumes d'azote pour 21 volumes d'oxygène.

106. **Méthode eudiométrique.** — Cette méthode est fondée sur le fait suivant : l'oxygène se combine avec un volume d'hydrogène double du sien pour donner de l'eau, dont le volume à l'état liquide est négligeable par rapport à celui des gaz qui la constituent.

Supposons donc qu'on fasse passer une étincelle électrique à travers un mélange de 100 parties d'air (en volume) et de 100 parties d'hydrogène; il se produira une explosion, et le volume du mélange se trouvera réduit à 137 parties. Il en est donc disparu 63 parties, qui ont formé de l'eau; ces 63 parties étaient composées de 21 parties d'oxygène et de 42 d'hydrogène. Donc l'air contient, pour 100 volumes, 21 parties d'oxygène et partant 79 d'azote.

L'expérience se prête ici à plusieurs vérifications que n'offraient pas les méthodes précédentes. Si 42 volumes d'hydrogène ont disparu pendant l'explosion, il doit en rester 58 volumes dans le résidu. Nous le prouverons en ajoutant à ce résidu 50 volumes d'oxygène, et faisant de nouveau détoner le mélange. Après le passage de l'étincelle, on constate une diminution de volume de 87 parties, qui correspond à la disparition de 58 d'hydrogène et de 29 d'oxygène. Il y avait donc bien dans le résidu 58 d'hydrogène, et par conséquent 100 volumes d'air contiennent 21 volumes d'oxygène et 79 d'azote. Dans les méthodes par les absorbants, on admet que le volume de l'air est égal à la somme des volumes d'azote et d'oxygène qu'il contient, mais sans pouvoir le démontrer dans l'expérience même; elles sont donc inférieures sous ce rapport à la méthode eudiométrique; leurs résultats sont tout aussi exacts, parce que le fait qu'elles supposent est rigoureusement démontré par les expériences de Lavoisier sur l'analyse et la synthèse de l'air (100) et par l'analyse eudiométrique.

107. **Eudiomètre de Gay-Lussac.** — L'appareil dans lequel on fait l'expérience est connu sous le nom d'*eudiomètre* de Gay-Lussac.

Il se compose d'un tube en cristal épais, mastiqué à ses extrémités dans deux garnitures en cuivre munies de robinets et se terminant par des entonnoirs arrondis. L'appareil repose sur l'un de ses entonnoirs; la garniture supérieure porte un excitateur électrique composé d'une tige de cuivre terminée par deux boules, et isolée de la garniture par un tube de verre qui entoure la tige (*fig.* 29). L'une des boules est extérieure à l'appareil, l'autre se trouve à l'intérieur, à une petite distance de la paroi métallique. Une petite règle en métal réunit les deux gar-

nitures, entre lesquelles elle établit une communication métallique. Cette partie constitue l'eudiomètre proprement dit.

Voici comment on s'en sert. On le remplit complètement d'eau, en le plongeant verticalement dans une cuve à eau profonde; les robinets étant ouverts, l'air intérieur est chassé complètement par l'eau; on ferme alors les robinets et l'on place l'instrument sur la tablette de la cuve, sans sortir son extrémité inférieure de l'eau. On introduit alors l'air et l'hydrogène. Pour rendre cette opération plus facile et plus exacte à la fois, on se sert d'une *jauge* contenant, par exemple, 100 divisions du tube mesureur. Cette jauge se compose d'un tube de verre monté sur une garniture de cuivre, portant une coulisse dans laquelle glisse une lame métallique percée à une extrémité d'une ouverture circulaire de même diamètre que le tube. On peut, par cette disposition, fermer le tube si l'on amène la partie pleine de la lame devant son ouverture, ou l'ouvrir en faisant glisser la lame de manière à faire coïncider les deux ouvertures. La jauge étant remplie d'air, on pousse la lame pour fermer l'ouverture, on emprisonne ainsi un volume d'air déterminé. On le fait passer dans l'eudiomètre de la manière suivante : la jauge, fermée, est plongée verticalement dans la cuve à eau, on la retourne pour permettre à l'air contenu dans la garniture de cuivre au-dessous de la lame de s'échapper, puis on la porte ainsi retournée sous l'entonnoir inférieur de l'eudiomètre, et, en poussant la lame avec le doigt, on ouvre la jauge, qui se remplit d'eau; l'air, plus léger, monte dans l'eudiomètre, si le robinet de la garniture inférieure est ouvert.

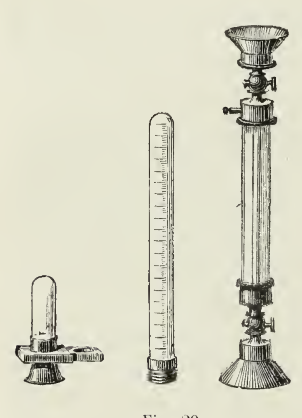


Fig. 29.

Pour l'hydrogène, on se sert de la jauge ouverte comme d'une éprouvette ordinaire; quand elle est complètement remplie, on pousse la lame pour fermer la jauge. On se débarrasse comme précédemment de l'excès d'hydrogène avant de le transvaser dans l'eudiomètre.

Le mélange introduit, on y fait passer une étincelle en approchant de la boule de l'excitateur électrique le plateau d'un électrophore chargé d'électricité. Il se produit une vive lueur dans le tube, et, quand on rouvre le robinet inférieur, l'eau monte rapidement d'une certaine

quantité. Pour mesurer le volume du gaz restant on se sert d'un *mesureur*.

C'est un tube étroit et assez long, divisé en 200 parties d'égale capacité; 100 de ces parties équivalent au volume de la jauge. Il porte à sa partie inférieure une virole en cuivre qui permet de le visser sur le fond de la garniture supérieure de l'eudiomètre. Après l'avoir vissé, rempli d'eau, sur l'entonnoir supérieur, on ferme le robinet inférieur et l'on ouvre le robinet supérieur de l'eudiomètre; le résidu gazeux gagne le haut du tube gradué; on dévisse alors ce tube, en ayant soin d'ajouter un peu d'eau dans l'entonnoir pour remplacer celle qui monte dans le tube, on ferme l'ouverture du tube avec le pouce, et tenant la virole entre les deux premiers doigts de la même main, on le porte sur la cuve à eau. On l'enfonce jusqu'au moment où le niveau de l'eau est le même dans le tube et dans la cuvette et on mesure le volume du gaz.

Cette méthode présente quelques inconvénients particuliers. Au moment où l'explosion du mélange a lieu, les robinets de l'eudiomètre sont fermés. Comme la condensation rapide de la vapeur d'eau formée détermine un vide partiel, une portion de l'air dissous dans l'eau se dégage et vient s'ajouter au volume du résidu. Cet inconvénient ne peut être complètement évité, même en laissant le robinet inférieur ouvert, car l'eau ne peut rentrer assez vite par l'ouverture du robinet pour remplir le vide qui se fait instantanément, et de plus on a à craindre dans ce cas de voir une portion de gaz s'échapper au moment même de l'explosion, par suite de l'expansion subite qui accompagne l'élévation de température produite par la combustion de l'hydrogène.

Il est donc préférable d'opérer sur le mercure, avec un eudiomètre de Mitscherlich, dont nous avons déjà parlé (54) et que représente la figure 9.

108. **Inconvénients des méthodes précédentes.** — Toutes les méthodes précédentes ont le même inconvénient : la composition de l'air se déduit de la mesure de volumes d'air très petits ; par conséquent, la moindre erreur sur l'évaluation de ces volumes ou sur les corrections relatives à la température, à la pression et à l'état hygrométrique du gaz, influe d'une manière très notable sur le résultat définitif. Aussi doit-on préférer aux méthodes en volumes les méthodes où l'on pèse l'oxygène et l'azote qui sont contenus dans un volume notable d'air, les erreurs dépendant des pesées pouvant être singulièrement réduites.

109. **Méthodes en poids.** — 1° *Procédé de M. Brunner.* — M. Brunner

a eu le premier l'idée d'appliquer la méthode des pesées; il faisait passer lentement de l'air dépouillé de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau sur du phosphore froid ; l'air perdait son oxygène; on recueillait l'azote dont le poids se déduisait de la mesure du volume; l'augmentation de poids du tube contenant le phosphore donnait le poids de l'oxygène. Le procédé de M. Brunner présente donc encore en partie l'inconvénient attaché à la mesure des volumes, mais le procédé suivant, employé par MM. Dumas et Boussingault, permet de résoudre complètement le problème de l'analyse exacte de l'air.

2° *Procédé de MM. Dumas et Boussingault.* — On fait passer de l'air dépouillé de vapeur d'eau et d'acide carbonique sur de la tournure de cuivre chauffée; l'oxygène est complètement absorbé, et l'azote va se rendre dans un ballon vide d'une capacité de 12 à 15 litres, qui se remplit pendant l'expérience.

L'augmentation de poids du cuivre donne l'oxygène, l'augmentation de poids du ballon donne l'azote.

La figure 1 (planche 1) représente l'appareil employé par ces éminents chimistes. Le tube de Liebig et les tubes *p* contiennent : le premier une dissolution concentrée de potasse, les autres de la ponce imbibée de potasse concentrée. Le second tube de Liebig *s* contient de l'acide sulfurique concentré, un autre tube *s'* est rempli de ponce sulfurique, enfin le tube *t* contient également de la ponce sulfurique; l'acide carbonique est absorbé dans les tubes à potasse, l'eau dans les tubes à acide sulfurique. Le tube *t*, par l'invariabilité de son poids pendant toute l'expérience, montre que la dessiccation du gaz a été complète.

Le tube T est un tube en verre dur, muni de deux robinets *r*, qui permettent d'y faire le vide ; il contient de la tournure de cuivre que l'on a d'abord oxydée, puis réduite par l'hydrogène. On donne ainsi au métal une porosité qui lui permet d'absorber plus facilement l'oxygène de l'air, en même temps qu'on a détruit par l'oxydation toutes les matières organiques qui pouvaient se trouver à sa surface.

Enfin B est le ballon; il porte un robinet à cadran qui permet de régler à volonté l'arrivée de l'air dans son intérieur.

On fait d'abord le vide dans le ballon et dans le tube à cuivre, et on les pèse; puis, l'appareil étant ajusté, on chauffe le cuivre, et on ouvre légèrement le robinet à cadran du ballon en même temps que les robinets *r*. L'air extérieur, amené au tube de Liebig, par un long tube de verre qui sort du laboratoire le traverse, ainsi que les tubes qui suivent,

et arrive au contact du cuivre, où il se dépouille totalement de son oxygène. Les deux tubes de Liebig, dans lesquels l'air déplace constamment le liquide, contrôlent l'indication du robinet à cadran, en montrant si la rentrée de ce fluide se fait plus ou moins vite.

Quand le ballon est rempli d'azote, l'air ne traverse plus les tubes de Liebig; on sait alors que l'expérience est terminée. On ferme les robinets, et l'on pèse le ballon et le tube à cuivre. Soient P et p leur augmentation de poids; le tube à cuivre étant rempli d'azote, on y fera de nouveau le vide; soit π sa diminution de poids, le poids total de l'azote sera alors $P+\pi$, et le poids de l'oxygène absorbé par le cuivre sera $p-\pi$.

La moyenne de sept expériences très concordantes a conduit au résultat suivant :

Oxygène	23
Azote	77
	100

110. **Composition en volumes.** — MM. Dumas et Boussingault ayant déterminé les densités exactes de l'azote et de l'oxygène (densités vérifiées depuis par les expériences de M. Regnault), il est possible de déduire des nombres précédents la composition de l'air en volumes.

Soit, en effet, d le poids d'un litre d'air dans des circonstances données de température et de pression. 100 litres, dans ces circonstances, pèseront $100d$, l'oxygène qui y est contenu, $23d$. De même, 1 litre d'oxygène pèse $d \times 1{,}1056$; si donc x représente le volume d'oxygène contenu dans 100 litres d'air on aura :

$$x \times d \times 1{,}1056 = 23\,d, \qquad \text{d'où} \qquad x = \frac{23}{1{,}1056} = 20{,}81.$$

Si l'on désigne par y le volume d'azote contenu dans 100 volumes d'air, on aura par un raisonnement analogue :

$$y \times d \times 0{,}9714 = 77\,d, \qquad \text{d'où} \qquad y = \frac{77}{0{,}9714} = 79{,}19.$$

La somme $x+y$ étant égale à 100, on obtient ainsi une vérification remarquable des résultats en poids donnés par la méthode de MM. Dumas et Boussingault.

L'air, privé de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau, contient donc en volumes :

Oxygène	20,8
Azote	79,2
	100,0

111. L'air a une composition sensiblement constante en tous les points du globe et à toutes les hauteurs. — La composition de l'air en divers lieux et à diverses hauteurs présente des différences extrêmement petites, qui paraissent cependant dépasser les limites des erreurs dues aux méthodes employées à les constater. Ainsi M. Bunsen, en opérant sur de l'air recueilli à Marbourg à des jours différents, a trouvé des quantités d'oxygène variant entre 20,84 et 20,97. M. Frankland a trouvé des résultats analogues pour l'air des Alpes à diverses hauteurs. Ainsi de l'air recueilli

A CHAMOUNIX.	AUX GRANDS MULETS.	AU SOMMET DU MONT BLANC.
914^{m} d'altitude	3350^{m}	4795^{m}

contenait en oxygène :

20,89	20,80	20,96

M. Regnault et beaucoup d'autres chimistes ont constaté par de nombreuses analyses des différences du même ordre.

En résumé, si la composition de l'air n'est pas exactement constante, il n'en reste pas moins établi qu'elle ne varie qu'entre des limites fort restreintes et comprises pour l'oxygène entre 20,8 et 21,0.

On peut également admettre que l'air n'a pas varié de composition depuis le commencement de ce siècle, les expériences de Gay-Lussac et de Humboldt conduisant au même résultat que les expériences actuelles.

112. Détermination de la quantité d'eau et d'acide carbonique contenus dans l'air. — Thenard a donné, le premier, un moyen assez exact de doser la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air. On transporte un ballon vide, de 10 à 12 litres de capacité, dans l'endroit dont on veut analyser l'air; on ouvre le robinet de ce ballon, qui se remplit d'un volume connu d'air, à une pression et à une température déterminées; on verse alors dans le ballon une dissolution de baryte, on ferme le robinet et l'on agite pendant quelque temps. Tout l'acide carbonique s'absorbe et donne un précipité blanc de carbonate de

baryte. Pour augmenter la quantité de ce corps, on fait de nouveau le vide dans le ballon, en le réunissant à une machine pneumatique par un ube de plomb, et on laisse rentrer de nouveau de l'air. On recommence cette opération vingt ou trente fois. On recueille alors le carbonate de baryte produit, on le transforme en sulfate de baryte, et on le pèse. Il est facile de déduire le poids ou le volume de l'acide carbonique absorbé du poids de ce sulfate de baryte.

En opérant successivement sur 288lit,247 d'air à 12°,5 et à la pression de 760, Thenard a obtenu un poids de sulfate qui correspondait à 0gr,996 de carbonate de baryte, contenant 0gr,216 d'acide carbonique. On conclut de cette expérience que

10 000 parties en poids d'air contiennent 6,075 d'acide carbonique

et en volume,

10 000 parties d'air contiennent 3,7 d'acide carbonique.

ce qui est un nombre un peu fort, mais l'erreur s'explique parfaitement par la complication d'une semblable expérience. L'appareil de M. Boussingault, que nous allons décrire, est beaucoup plus exact, il permet en outre de déterminer, en même temps que l'acide carbonique, l'eau contenue dans l'air.

115. **Appareil de M. Boussingault.** — Il se compose d'un *aspirateur*, c'est-à-dire d'un grand vase rempli d'eau (*fig.* 50), qu'on peut faire écouler par sa partie inférieure, à l'aide d'un robinet. Il porte à sa partie supérieure deux tubulures : l'une laisse passer la tige d'un long thermomètre, destiné à donner la température de l'eau du gazomètre; l'autre tubulure est mise en communication, par un tube muni d'un robinet, avec un appareil composé d'une série de tubes en U, et d'un tube à boule, destiné à régler la quantité de l'air, et qui contient de l'acide sulfurique concentré. Le tube en U qui suit contient de la ponce concassée, imbibée d'acide sulfurique concentré; deux autres contiennent de la ponce imbibée de potasse caustique; le dernier est encore un tube à ponce sulfurique.

Pour faire fonctionner l'appareil, on ouvre légèrement les robinets, l'eau de l'aspirateur s'écoule, et elle est remplacée par de l'air qui a traversé la série de tubes en U. Cet air s'est dépouillé de son humidité en traversant les deux premiers tubes, de son acide carbonique dans les deux suivants ; mais, comme il peut emporter un peu d'eau de ces tubes,

on le fait passer à travers un nouveau tube desséchant, dont l'augmentation de poids est ajoutée à celle des tubes contenant la potasse.

Quand l'aspirateur est vidé, on peut le remplir de nouveau et recommencer l'expérience, en notant chaque fois le volume d'eau écoulé et la

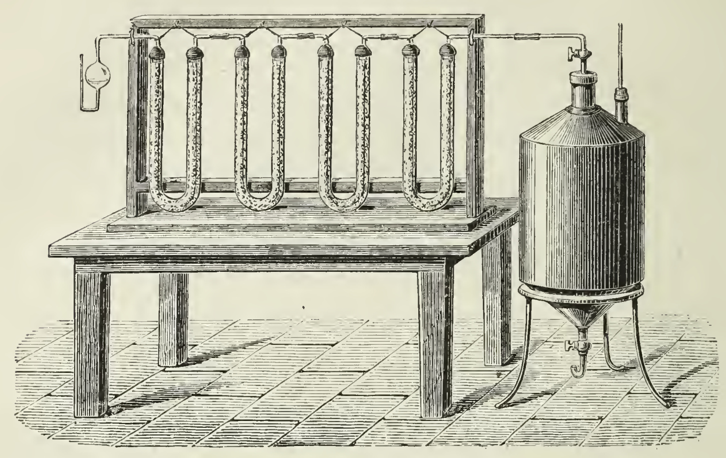


Fig. 30.

température. Soient V le volume total et t la température supposée constante pour plus de simplicité pendant toute la durée de l'expérience, le poids P de l'air sec entré successivement dans l'aspirateur sera donné par l'expression

$$P = V \times \frac{1,293}{1 + 0,00367 \times t} \times \frac{H - f}{760},$$

dans laquelle H représente la hauteur barométrique pendant l'expérience, et f la tension maximum de la vapeur d'eau à la température t, puisque l'air entré dans l'aspirateur, et dont nous cherchons le poids, se trouve naturellement saturé d'humidité au contact de l'eau dans l'aspirateur.

Au poids P d'air sec entré dans l'aspirateur correspond des poids p d'eau et p' d'acide carbonique donnés par l'augmentation de poids des tubes en U; il est alors facile d'en déduire le poids d'eau ou d'acide carbonique contenus dans 10 000 parties en poids.

En effet, si un poids $P + p + p'$ de cet air contient p d'eau, 10 000 parties en poids contiendront $x = \frac{10\,000 \times p}{P + p + p'}$.

On aura de la même manière pour le poids y d'acide carbonique contenu dans 10 000 parties d'air, $y = \frac{10\,000 \times p'}{P + p + p'}$.

114. **Méthode de M. Pettenkofer.** — Les méthodes précédentes exigent des pesées délicates qui ne peuvent s'effectuer que dans un laboratoire. M. Pettenkofer a modifié la méthode de Thénard de manière à substituer aux pesées un simple dosage volumétrique. Il agite un volume déterminé d'air (4 à 5 lit.) avec un volume connu d'eau de baryte dont le titre est déterminé à l'avance. L'acide carbonique de l'air précipite une partie de la baryte et on détermine, au moyen d'une solution étendue et titrée d'acide oxalique, ce qu'il en reste dans la liqueur; la différence donne la base précipitée et il est facile d'en déduire la quantité d'acide carbonique correspondante.

115. **Méthode de M. Reiset.** — Avec d'aussi petites quantités d'air, il faut une grande habileté pour déterminer la proportion si minime d'acide carbonique contenue dans l'air; l'étude de ses variations, à plus forte raison, serait incertaine. Aussi M. Reiset, dans les nombreuses et importantes expériences qu'il a faites sur ce sujet, se servait d'un aspirateur de 7 à 800 litres de capacité, qui lui servait à faire passer ce volume d'air dans une solution de baryte dont le titre était, comme dans la méthode précédente, déterminé sur un même volume, avant et après l'expérience.

La solution de baryte était contenue dans un barbotteur formé par un long tube, divisé en trois compartiments, par des plaques de platine percées d'un grand nombre de petits trous, que l'air traverse en se divisant en bulles très petites; l'acide carbonique était entièrement absorbé dans les deux premiers compartiments. M. Reiset déterminait également l'eau contenue dans l'air au moyen de tubes à ponce sulfurique, mais alors l'air desseché, en traversant l'eau de baryte, déterminait l'évaporation d'une certaine quantité de liquide. Il fallait en ajoutant de l'eau distillée, ramener la solution de baryte à son volume primitif afin d'en effectuer le titrage.

Cet appareil, porté sur un chariot mobile, pouvait être facilement transporté dans les champs, pour étudier l'influence de la végétation et le dosage par les liqueurs titrées n'exigeait pas l'installation compliquée d'un laboratoire de précision.

116. **Résultats.** — Des nombreuses expériences de M. Reiset, qui sont d'accord avec celles que M. Boussingault a effectuées sur de grands volumes d'air (300 litres au moins), et avec celles de plusieurs chi-

mistes allemands, donnent pour le volume d'acide carbonique contenu dans l'air un nombre toujours voisin de 3 *dix millièmes*. Cette proportion paraît être un peu plus grande pendant la nuit que pendant le jour[1]; elle ne semble pas dépendre de la saison.

117. **Autres matières contenues dans l'air.** — On trouve également dans l'air, d'une manière constante des traces d'ozone (95), de petites quantités d'acide sulfhydrique et d'ammoniaque, provenant de la décomposition incessante des matières organisées, des composés oxygénés de l'azote, du moins à certaines époques de l'année, une très petite quantité d'un principe hydro-carboné, dont l'existence, signalée autrefois par de Saussure, a été confirmée depuis par M. Boussingault[2]. Enfin, dans l'air flottent constamment des myriades de corpuscules visibles quand les rayons du soleil pénètrent par une petite ouverture dans un endroit obscur. Ce ne sont pas seulement des poussières minérales soulevées de la terre par le vent, et maintenues en suspension dans l'air par le mouvement incessant de ce fluide, mais ce sont aussi des êtres organisés, parmi lesquels on trouve tous les germes des moisissures qui se produisent dans les liquides altérables exposés au contact de l'air. L'existence de ces germes, démontrée par les expériences de M. Pasteur, a mis à néant l'hypothèse des générations spontanées.

En nous bornant aux principes gazeux dont le mélange constitue, à proprement parler, l'air atmosphérique, nous pouvons trouver, au premier abord, qu'ils sont bien nombreux; mais un peu de réflexion nous fait voir qu'il en existe probablement encore d'autres qui nous ont échappé jusqu'ici, à cause de leur rareté. Les phénomènes naturels qui s'accomplissent à chaque instant à la surface et dans la pro-

[1] MM. Boussingault et B. Lewy avaient trouvé 3,19 d'acide carbonique pour 10,000 parties d'air à Paris et 2,98 à Montmorency, les nombres de M. Reiset ont varié, dans les circonstances les plus diverses, de 3,16 à 2.83.

[2] On démontre l'existence de ces divers corps dans l'atmosphère par les expériences suivantes. Si l'on fait passer un volume d'air considérable à travers des tubes de Liebig contenant de l'acide chlorhydrique, il se produira à la longue du chlorhydrate d'ammoniaque; si les tubes contenaient de la potasse, il se formerait de l'azotate de potasse; pour l'acide sulfhydrique, il suffit de remarquer que toutes les peintures au blanc de plomb noircissent au contact de l'air par suite de la formation de sulfure de plomb. Enfin, si l'on fait arriver de l'air dépouillé d'humidité et d'acide carbonique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se forme une petite quantité d'eau et d'acide carbonique, ce qui ne peut s'expliquer qu'en admettant dans l'air un principe hydrocarboné (peut-être un mélange d'hydrogène carboné et d'oxyde de carbone?).

fondeur de la terre, la combustion, la respiration, etc., déterminent la production incessante de matières gazeuses, telles que l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique, l'acide sulfureux [1], des carbures d'hydrogène et d'autres encore qui doivent se répandre dans l'air. On devrait donc plutôt s'étonner de n'y trouver qu'un aussi petit nombre de matières gazeuses. Mais nous verrons, par la suite, par quelles lois admirables toutes les matières contenues dans l'air retournent à la terre, et reviennent de nouveau dans l'atmosphère, après avoir concouru à entretenir la vie des êtres innombrables disséminés à la surface de notre globe.

118. **L'air est un mélange.** — On admet que l'air est un mélange d'oxygène et d'azote, et non une combinaison de deux corps. On en donne un certain nombre de preuves convaincantes.

1° Les volumes d'oxygène et d'azote qui constituent l'air ne sont pas dans des rapports simples, comme cela a lieu dans toutes les combinaisons des gaz.

On a bien fait remarquer que le rapport 20,8 et 79,2 différait peu de 1/4, rapport simple ; mais les analyses de l'air sont trop nombreuses et sont faites par des méthodes trop précises pour qu'on puisse admettre une erreur aussi considérable à ce sujet. Mais, quand bien même l'analyse démontrerait que l'air se compose de 20 parties d'oxygène et de 80 d'azote, cela ne suffirait pas pour admettre que ce fluide résulte de la combinaison des deux corps. L'air serait, en effet, la seule combinaison formée de volumes inégaux de gaz unis sans condensation.

2° L'air mis en présence de l'eau se comporte comme un mélange de gaz, c'est-à-dire qu'au lieu de s'y dissoudre dans la proportion où ils existent dans l'air, l'oxygène et l'azote s'y dissolvent suivant leur degré de solubilité particulière. Nous avons développé ce fait, comme application des lois de la solubilité des gaz (14).

3° La variation de composition de l'air, si faible qu'elle soit, est une preuve importante à ajouter à celles qui militent contre l'hypothèse d'une composition définie.

[1] L'air des grandes villes manufacturières renferme souvent des traces d'acide sulfureux provenant de la combustion du charbon de terre qui contient du soufre ; les eaux de pluie de Londres et de Manchester auraient parfois une réaction acide due à cette cause.

CHAPITRE III

HYDROGÈNE. — EAU. — EAU OXYGÉNÉE

HYDROGÈNE

$H = 1 \ldots\ldots\ldots\ 2^{vol}$.

Quoique l'hydrogène paraisse avoir été connu des chimistes du dix-septième siècle, l'honneur de sa découverte n'en doit pas moins être rapporté au physicien anglais Cavendish, à qui l'on doit l'étude de ses propriétés particulières (1777).

119. **Préparation.** — On l'extrait ordinairement de l'eau ou protoxyde d'hydrogène. Quelques métaux la décomposent à froid en s'emparant de son oxygène, et mettent l'hydrogène en liberté (potassium,

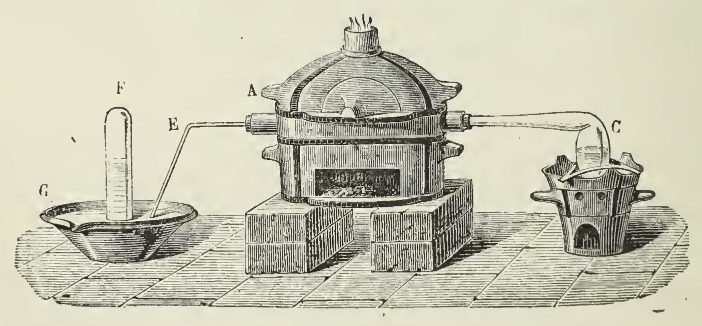


Fig. 31.

sodium), mais ces métaux sont trop coûteux pour pouvoir servir à la préparation de ce gaz ; on emploie de préférence le fer ou le zinc.

1° *Par le fer à l'aide de la chaleur.* — On met (*fig.* 31) dans un four-

neau long à réverbère un tube de fer ou de porcelaine contenant quelques paquets de fils de fer fins. On adapte une cornue de verre, à moitié remplie d'eau, à l'une des extrémités de l'appareil, et à l'autre un tube abducteur qui se rend dans la cuve à eau. Le tube étant porté au rouge, on fait bouillir l'eau; elle passe à l'état de vapeur et arrive au contact du fer incandescent, où elle est décomposée, en oxygène qui s'unit au fer, et en hydrogène qui se dégage. On remarque que l'oxyde de fer formé dans cette circonstance est identique à celui qui se produit dans l'expérience d'Ingenhousz (combustion du fer dans l'oxygène); c'est de l'oxyde salin Fe^3O^4. La formule qui exprime la réaction est donc la suivante :

$$4HO + 3Fe = Fe^3O^4 + 4H.$$

L'hydrogène obtenu par ce procédé est toujours accompagné d'une trace d'oxyde de carbone provenant de la décomposition de l'eau par le carbone contenu dans le fer.

2° *Par le zinc et l'acide sulfurique.* — Dans la réaction précédente l'eau n'a été décomposée par le fer que sous l'influence de la chaleur; on peut produire la même décomposition à froid, en présence d'un acide étendu, mais alors il est préférable de remplacer le fer par le zinc, l'opération marche plus rapidement.

On prend un flacon de verre à deux tubulures, d'une capacité de 1 litre; on y introduit 3 décilitres d'eau environ et 50 grammes de zinc en grenaille. L'une des tubulures est munie d'un tube abducteur qui conduira le gaz dans une éprouvette placée sur la cuve à eau, l'autre tubulure est fermée par un bouchon traversé par un tube droit en verre, surmonté d'un petit entonnoir et plongeant de quelques centimètres dans le liquide par sa partie inférieure (*fig.* 32). On verse peu à peu, par l'entonnoir, de l'acide sulfurique du commerce; bientôt de l'hydrogène se dégage de tous les points du zinc, sous formes de petites bulles qui viennent crever à la surface du liquide; on ajoute de nouveau de l'acide quand le dégagement se ralentit; 75 à 80 grammes suffiront pour dissoudre tout le zinc et produire 15 litres de gaz. L'hydrogène qui se dégage au commencement de l'opération est mélangé d'air; il doit être rejeté. On commencera à le recueillir quand il se sera dégagé de l'appareil 1 litre ou 1 litre 1/2 de gaz.

La réaction qui donne naissance à l'hydrogène n'est point particulière à ce corps : lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une dissolution d'un sel d'argent ou de cuivre, elle se recouvre d'un dépôt plus ou

moins cohérent de ces métaux, de plus une certaine quantité de zinc entre en dissolution et prend dans le composé salin la place du cuivre ou de l'argent précipités.

$2\ AgO,S^2O^6 + 2\ Zn = 2\ ZnO,S^2O^6 + 2\ Ag \quad 2\ CuO,S^2O^6 + 2\ Zn = 2\ ZnO,S^2O^6 + 2\ Cu$

L'hydrogène possédant, comme nous le verrons, toutes les propriétés chimiques des métaux, on peut considérer l'acide sulfurique étendu comme une dissolution de sulfate d'hydrogène dans l'eau. Le zinc décompose ce corps comme les sulfates de cuivre et d'argent, seule-

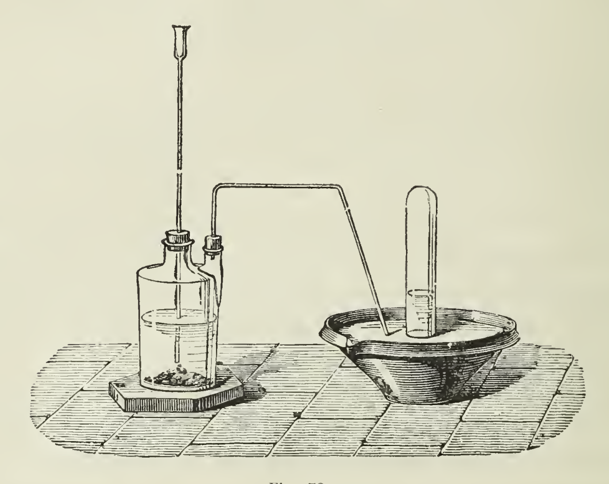


Fig. 52.

ment l'hydrogène étant gazeux se dégage sous forme de bulles de tous les points de la surface du métal qui le déplace.

$$H^2O^2,\ S^2O^6 + 2\ Zn = 2\ ZnO,\ S^2O^6 + 2\ H.$$

3° *Par le zinc et l'acide chlorhydrique.* — Le zinc, le fer déplacent également l'hydrogène des hydracides. On emploie fréquemment la dissolution de gaz chlorhydrique que l'on trouve abondamment dans le commerce sous le nom d'acide chlorhydrique. La réaction est très vive, elle se produit dès qu'on met les deux corps en présence :

$$Zn + HCl = H + ZnCl.$$

Le chlorure de zinc, très soluble, reste en dissolution.

120. **Remarque.** — On n'emploie pas le zinc pur dans la préparation

de l'hydrogène parce que son action sur l'acide sulfurique étendu est d'une lenteur extrême à moins que ce métal ne soit très divisé. On se sert d'ordinaire du zinc du commerce, qui contient, entre autres impuretés, une notable quantité de plomb. C'est ce métal très divisé qui forme le dépôt noirâtre plus ou moins abondant que l'on trouve toujours au fond des appareils à hydrogène.

Une lame de zinc pur plongée dans l'acide sulfurique étendu y est immédiatement attaquée, mais cette action cesse bientôt parce que la surface du métal se recouvre d'une multitude de bulles d'hydrogène, d'autant plus adhérentes que la surface est plus polie, qui la séparent du liquide, comme le ferait une couche continue de vernis. En faisant dégager ces bulles par un moyen quelconque, on permet à l'action chimique de recommencer.

On détermine facilement un dégagement continu d'hydrogène en ajoutant à l'acide qui mouille le zinc pur quelques gouttes d'une dissolution d'or, de platine ou de cuivre. Ces métaux sont précipités par le zinc et forment à sa surface un dépôt d'une matière extrêmement divisée ; de plus, ils forment avec le zinc un véritable élément de pile dans lequel ce métal est attaqué par l'acide en donnant de l'hydrogène qui se dégage à la surface du cuivre, du platine ou de l'or. A cet état de division, les métaux n'ont pour ainsi dire aucune adhérence pour les bulles d'hydrogène, si petites qu'elles soient, le dégagement de gaz doit donc être continu, c'est aussi pour cela que le zinc très divisé s'attaque beaucoup plus rapidement que le zinc en lames. Avec le zinc du commerce on est dans les mêmes conditions qu'avec le zinc recouvert de métal divisé : le plomb qui y est contenu apparaît sous forme de cristaux lamellaires très petits, aussitôt que l'attaque du zinc a commencé. Les arêtes de ces cristaux favorisent le dégagement des bulles d'hydrogène qui viennent se déposer à leur surface, puisque le plomb est, comme le cuivre, l'or et le platine, l'élément inattaquable du couple voltaïque formé par ce métal et le zinc.

L'influence de l'état de la surface du métal sur la rapidité du dégagement de l'hydrogène, signalée par d'Almeida, n'est pas la seule cause qui fasse varier ce dégagement dans la préparation habituelle de l'hydrogène ; la conductibilité électrique du liquide employé y joue aussi un rôle important, puisqu'en réalité le zinc du commerce se comporte comme une multitude de petits éléments, plomb et zinc, plongés dans l'acide sulfurique étendu. De la Rive a démontré, en effet, que la dissolution acide qui fournit le dégagement le plus rapide

d'hydrogène est celle qui possède la conductibilité électrique la plus grande.

121. **Appareil continu.** — Il est commode d'avoir dans les laboratoires un appareil fournissant un courant continu d'hydrogène, facile à régler ; les applications de l'hydrogène, que nous développerons plus loin, rendent cet appareil indispensable.

Deux flacons de même capacité sont réunis par un gros tube de caoutchouc fixé à une tubulure inférieure. L'un contient une couche de verre en fragments, puis du zinc en grenaille ou en lamelles ; le goulot du flacon est muni d'un robinet métallique. Le second flacon est rempli d'acide chlorhydrique du commerce étendu de son volume d'eau. Le robinet de l'appareil étant ouvert, le liquide tend à s'élever au même niveau dans les deux vases, il arrive au contact du zinc et de l'hydrogène se dégage (*fig.* 33). Si l'on ferme le robinet, l'hydrogène produit refoule le liquide dans l'autre flacon et lorsque le niveau a atteint la couche de verre le dégagement s'arrête. Le flacon reste rempli d'hydrogène prêt à se dégager à l'ouverture du robinet. On peut régler le dégagement gazeux soit à l'aide du robinet, soit en établissant une différence de niveau entre les deux flacons. Pour arrêter l'acide chlorhydrique entraîné, on fera passer le gaz dans une dissolution alcaline.

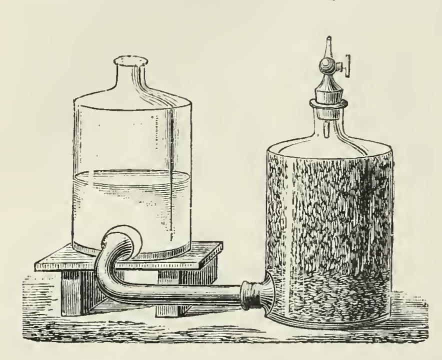


Fig. 33.

122. **Impuretés et purification de l'hydrogène ordinaire.** — L'hydrogène préparé avec le zinc du commerce contient toujours des impuretés qui lui communiquent son odeur désagréable. Ces impuretés sont de l'acide sulfhydrique, de l'arséniure, du phosphure et du siliciure d'hydrogène[1] ; elles sont dues à ce que le zinc du commerce contient des traces de soufre, d'arsenic, de phosphore et de silicium à l'état de sulfure, d'arséniure, de phosphure et de siliciure, que l'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique décomposent en donnant des

[1] Wöhler a démontré la présence de l'hydrogène silicié dans l'hydrogène ordinaire en faisant passer ce gaz dans un tube de porcelaine fortement chauffé, il se dépose sur les parois chaudes du tube un anneau miroitant et *fixe* de silicium d'apparence métallique.

produits hydrogènes correspondants. Le plus ordinairement l'arséniure d'hydrogène provient de l'acide sulfurique du commerce qui contient des composés arsenicaux (acide arsénieux, arsénique) transformables en arséniure d'hydrogène quand on les met en présence de l'acide sulfurique étendu et du zinc.

On peut purifier l'hydrogène en le faisant passer à travers une série de tubes en U contenant de la ponce imbibée de dissolution d'azotate de plomb, de sulfate d'argent et de potasse. L'acide sulfhydrique est absorbé par les sels de plomb ; le sulfate d'argent retient l'hydrogène arsénié et phosphoré ; la potasse décompose l'hydrogène silicié. Le gaz ainsi purifié est absolument dépouillé d'odeur, et brûle avec une flamme presque invisible.

Mais on enlève plus facilement à l'hydrogène les diverses impuretés dont nous venons de parler en faisant passer le gaz sur du cuivre chauffé au rouge ; ce métal absorbe avec la plus grande facilité, à cette température, le soufre, le phosphore, l'arsenic et le silicium. L'oxyde de cuivre précipité à chaud du sulfate de cuivre par la potasse, et séché à 100°, absorbe à froid toutes ces impuretés (Lionet).

Lorsqu'on remplace dans la préparation de l'hydrogène le zinc par du fer ou mieux par de la fonte, il y a production de nombreux carbures d'hydrogène, parce que le fer ordinaire et surtout la fonte contiennent du carbone combiné au métal. On ne peut songer à débarrasser le gaz de ces carbures, et on ne doit pas employer le fer si l'on veut obtenir de l'hydrogène pur.

123. **Propriétés physiques.** — L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, insipide lorsqu'il est pur. C'est le plus léger de tous les corps connus, il pèse 14 fois 1/2 moins que l'air. Sa densité est représentée par le nombre 0,06926 ; 1 litre de ce gaz pèse donc 0,089 ; aussi peut-il servir à gonfler les ballons à l'aide desquels on s'élève dans l'air. Cette légèreté spécifique de l'hydrogène peut être mise en évidence par quelques expériences. 1° On prend deux éprouvettes (*fig.* 34), on les place verticalement en mettant leur ouverture en bas. L'une d'elles contient de l'air ; l'autre, plus petite, est remplie d'hydrogène ; laissant la première immobile, on fait tourner l'autre, en tenant le bord de son orifice contre celui de l'éprouvette fixe, jusqu'à ce que les deux ouvertures soient au contact ; tout l'hydrogène passe alors dans l'éprouvette supérieure. En effet, une bougie allumée plongée dans cette éprouvette enflamme le gaz avec une légère détonation, tandis qu'elle continue à brûler dans l'éprouvette inférieure, qui ne contient plus que de l'air.

2° On adapte un tube de verre effilé à un tube en caoutchouc fixé à l'appareil continu. On laisse dégager lentement l'hydrogène puis, pressant le caoutchouc avec les doigts de façon à arrêter le dégagement gazeux, on plonge le tube effilé dans de l'eau de savon assez épaisse ; on retire le tube et il reste assez de liquide, pour que, laissant échapper un peu de gaz, on obtienne des bulles de savon gonflées avec de l'hydrogène ; elles s'élèvent rapidement dans l'air, où elles peuvent être enflammées à l'aide d'une bougie.

L'hydrogène est très peu soluble dans l'eau; c'est de tous les gaz le plus difficile à liquéfier. D'après les expériences récentes de M. Magnus, l'hydrogène est le seul gaz doué de conductibilité appréciable pour la chaleur; à l'inverse des autres gaz, sa conductibilité augmente avec sa tension.

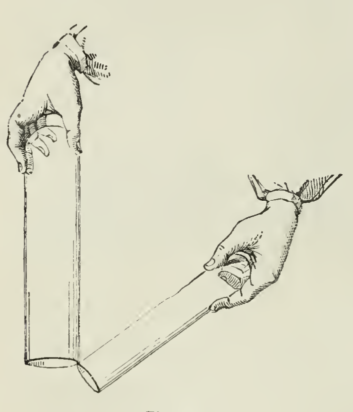


Fig. 34.

En détendant brusquement l'hydrogène comprimé à 280 atmosphères, dans son appareil, M. Cailletet a vu se produire suivant l'axe du tube un brouillard très fin, indice de la liquéfaction ou même de la solidification du gaz; le brouillard disparaissait très rapidement (30 décembre 1877).

Presque simultanément (9 janvier 1878), M. R. Pictet liquéfiait l'hydrogène en le comprimant à 650 atmosphères à la température de — 140 degrés[1]. En ouvrant le tube, le gaz s'est échappé, et solidifié par évaporation. « Au même moment on entendit sur le sol un crépitement semblable au bruit que fait de la grenaille qui tombe à terre. » Le jet avait une couleur bleu d'acier et était complètement opaque sur une longueur d'environ 12 centimètres.

124. **Propriétés endosmotiques.** — Graham, étudiant le passage des gaz à travers des orifices étroits, pratiqués en mince paroi, et sous pression constante, a formulé la loi suivante :

Les vitesses de passage, c'est-à-dire les volumes de gaz qui s'écoulent

[1] M. R. Pictet préparait de l'hydrogène sec et pur en décomposant par la chaleur, en vase clos, du formiate de potasse par la potasse caustique

$$KO,C^2HO^3 + KO,HO = 2KO,C^2O^4 + 2H.$$

en temps égaux, *sont inversement proportionnelles aux racines carrées des densités des gaz.*

L'écoulement à travers une paroi poreuse (graphite) se fait suivant la même loi, c'est la *diffusion*[1].

Ainsi l'hydrogène, 16 fois plus léger que l'oxygène, traversera, dans les mêmes conditions 4 fois plus vite que l'oxygène une plaque poreuse ou un orifice délié. Le rapport des vitesses est un peu plus petit pour l'air.

Ce fait peut être mis en évidence par les expériences suivantes :

On prend un vase poreux de pile (*fig.* 35), que l'on couvre au besoin

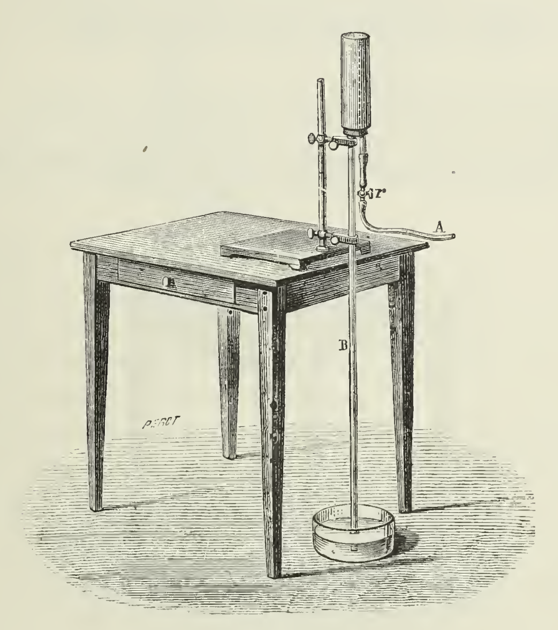


Fig. 35.

d'une couche de collodion, si sa porosité est trop considérable, fermé par un bouchon traversé par deux tubes A, B. L'hydrogène arrive par le tube A qui s'élève jusqu'au fond du vase, il chasse rapidement l'air de l'appareil et s'échappe par le tube B qui plonge dans un liquide *coloré.* Lorsque l'appareil est rempli d'hydrogène, on ferme le robinet *r*, et l'on voit aussitôt l'eau monter rapidement dans le tube (facilement à

[1] On trouvera dans une note, à la fin de ce volume, tous les détails que comporte l'état de la science sur ce sujet intéressant.

une hauteur de 1 mètre). C'est qu'en effet, l'hydrogène traversant plus facilement la paroi du vase qne l'air extérieur, il se fait un vide partiel dans le vase poreux. Mais ce vide n'est point permanent.

L'appareil représenté par la figure 36 permet d'obtenir facilement l'effet inverse. Le vase poreux étant plein d'air à la pression de l'atmosphère, on ferme le robinet *r* et l'on couvre le vase d'une cloche remplie d'hydrogène; l'hydrogène pénétrant dans le vase poreux plus rapidement que l'air ne s'en échappe, le liquide coloré de la courbure BC se déprime dans le tube B et s'élève dans le tube C.

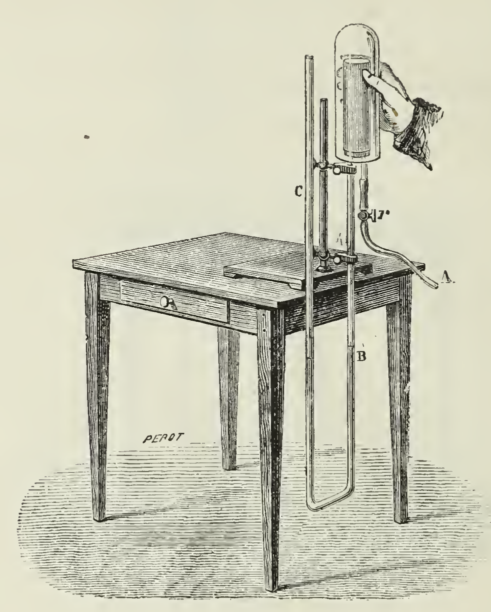


Fig. 36.

Citons encore l'expérience suivante, due à H. Sainte-Claire Deville, qui est aussi très facile à réaliser (*fig.* 37).

Suivant l'axe d'un gros tube de verre A, on dispose un tube en terre poreuse B. Dans l'espace annulaire on fait arriver un courant d'acide carbonique, dans le tube poreux un courant d'hydrogène. Le gaz qui s'échappe des deux tubes A et B peut être enflammé, il contient donc de l'hydrogène; il contient également de l'acide carbonique, comme on le constate en faisant arriver le gaz qui sort des deux tubes dans de l'eau de chaux. — L'hydrogène a donc traversé la paroi po-

reuse et l'acide carbonique, en sens inverse, a pénétré à l'intérieur du tube poreux.

Le dégonflement rapide des aérostats et des petits ballons en caoutchouc remplis d'hydrogène est dû à ce que l'hydrogène s'échappe plus rapidement de ces appareils que l'air ne rentre, il s'y produit donc un

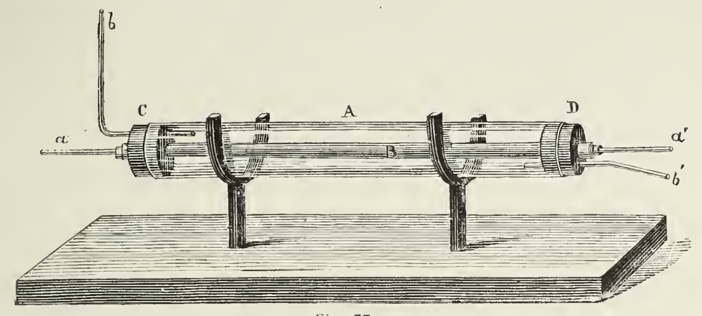
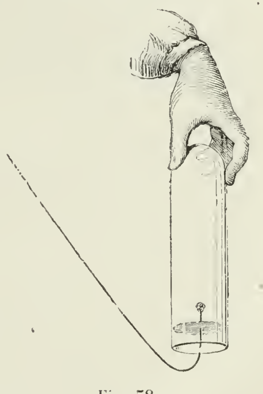


Fig. 37.

vide partiel. — Mais la loi du passage des gaz à travers une membrane de caoutchouc n'est plus celle que nous avons énoncée plus haut. L'hydrogène passe plus vite que l'oxygène, mais moins vite que l'acide carbonique. Il se produit en réalité une dissolution du gaz dans la membrane, puis une diffusion de l'autre côté.

125. **Propriétés chimiques**.— L'hydrogène est inflammable, c'est-à-dire qu'il brûle en se combinant à l'oxygène de l'air. Il est impropre à la respiration des animaux, qui périssent bientôt asphyxiés dans ce gaz; il est également impropre à entretenir la combustion. On le démontre en plongeant dans une éprouvette remplie d'hydrogène, tenue verticalement l'orifice en bas, une bougie enflammée (*fig.* 38). Après avoir mis le feu aux premières couches de gaz, elle s'éteint dans l'intérieur de l'éprouvette, mais on peut la rallumer en la retirant lentement.


Fig. 38.

La combustion de l'hydrogène dans l'air est accompagnée d'une flamme très pâle quoique très chaude.

Il ne faut pas croire, en effet, que l'éclat d'une flamme dépende seulement de sa température : une flamme très chaude peut être peu brillante si elle ne contient pas de matières

solides en suspension, parce que les gaz ne sont généralement pas très lumineux, même quand on les chauffe fortement, tandis que les matières fixes telles que le charbon et la chaux prennent, dans ces circonstances, un éclat insupportable (lumière de l'arc voltaïque, lumière de Drummond). On peut démontrer cette influence des matières fixes dans les flammes au moyen de l'appareil suivant. Un flacon à 3 tubulures (*fig.* 39), contenant du zinc et de l'acide sulfurique étendu, porte deux tubes effilés A et B, par lesquels l'hydrogène peut se dégager; le tube B porte un renflement dans lequel on peut (en enlevant le bouchon) introduire un tampon de coton cardé, imbibé de benzine ou de tout autre hydrocarbure volatil ; le gaz, en traversant ce tampon, se charge d'une vapeur carbonée et donne alors, lorsqu'on l'enflamme, une flamme bien plus éclairante que celle de l'hydrogène ordinaire. Cette différence d'éclat est due à ce que la flamme du tube B contient dans son intérieur des particules de charbon portées à l'incandescence par la chaleur que l'hydrogène dégage en brûlant. Nous reviendrons sur ce sujet, quand nous nous occuperons de la constitution de la flamme.

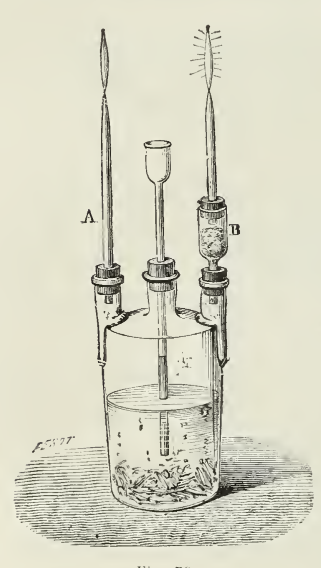


Fig. 39.

Quand on fait cette expérience, il faut avoir soin de n'enflammer l'hydrogène que lorsque tout l'air a été expulsé de l'appareil ; sans cela il pourrait se produire une explosion qui briserait le flacon de verre et, projetant violemment les éclats, pourrait blesser l'opérateur.

Si l'on enflamme, en effet, à l'aide d'une bougie, un mélange de 1 volume d'hydrogène et de 2 volumes 1/2 d'air contenu dans un flacon de verre, il se produit une vive explosion. L'explosion serait plus violente encore avec un mélange de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène ; aussi doit-on, quand on fait cette dernière expérience, prendre la précaution d'entourer le flacon d'un linge mouillé ; on évite ainsi le danger que courrait l'opérateur si le flacon qu'il doit tenir à la main venait à se briser.

Nous rappellerons que cette combinaison peut s'effectuer sous d'au-

tres influences que celles de la chaleur, et notamment sous l'influence de la mousse de platine (21).

126. **Orgue philosophique.** — Si l'on vient à entourer la flamme de l'hydrogène (*fig.* 40) d'un tube de verre que l'on abaisse peu à peu, on la voit d'abord se rétrécir, sans augmenter beaucoup de longueur, puis on entend un son déchirant ou agréable, suivant la position de la flamme dans l'intérieur du tube. En même temps, les bords de celle-ci présentent des dentelures visiblement animées d'un mouvement de vibration.

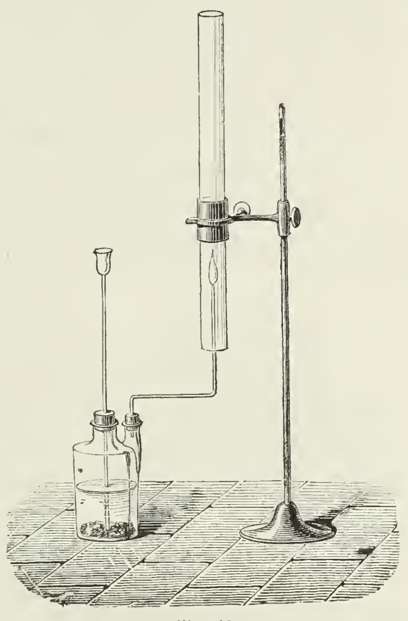


Fig. 40.

Faraday admet que le courant ascendant entraîne avec lui de l'hydrogène et produit un mélange qui s'enflamme un instant après au-dessus de la flamme, en produisant une série d'explosions très rapprochées, d'où résulte le son. La masse gazeuse du tuyau doit donc entrer en vibration, de là le tremblement de la flamme; son rétrécissement serait dû à ce qu'une portion d'hydrogène est entraînée par l'air qui est au contact de la flamme et ne détone qu'au-dessus. On explique de la même manière le roulement qu'on entend toujours quand on insuffle de l'air dans une grande flamme, quelle que soit, d'ailleurs, la nature de la substance qui brûle.

127. **Combinaison de l'hydrogène avec les métaux.**— MM. Troost et Hautefeuille ont établi que le potassium et le sodium donnent, en s'unissant directement avec l'hydrogène, deux hydrures K^2H et Na^2H qui ont toutes les propriétés des alliages métalliques.

Le potassium peut fondre dans l'hydrogène sans l'absorber, la combinaison ne s'effectue qu'au-dessus de 200°, d'abord avec une très grande lenteur, plus rapidement vers 350 ou 400°.

L'alliage ainsi obtenu est très cassant à la température ordinaire; brillant comme un amalgame d'argent, il fond dans le vide ou dans l'hydrogène sans se décomposer, et ne commence à éprouver une

dissociation appréciable qu'au-dessus de 200°. A 410° sa tension de dissociation est déjà de 736^{mm}, à 420° elle est de 916^{mm}.

Ce composé s'enflamme immédiatement dès qu'il a le contact de l'air.

Le sodium ne commence à absorber l'hydrogène que vers 300°; l'alliage qui en résulte a les mêmes propriétés physiques que le précédent, mais il est moins altérable à l'air. La constance de la tension de l'hydrogène dégagé à chaque température suffit pour établir qu'on a affaire à des composés définis (60).

Le lithium et le thallium ne se combinent pas à l'hydrogène, au moins dans les limites où se forment les composés précédents.

Graham a pu faire absorber à un fil de palladium jusqu'à 982 fois son volume d'hydrogène; il se servait de ce métal comme électrode négative dans l'électrolyse de l'eau acidulée.

Le palladium augmente de volume en absorbant de l'hydrogène, et ce fait peut être mis en évidence par l'expérience suivante :

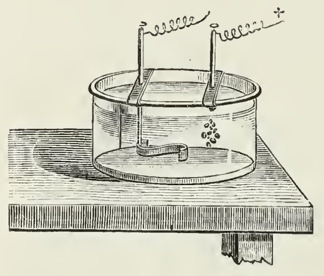


Fig. 41.

On fixe par une de ses extrémités à un axe vertical une lame de palladium de dix à quinze centimètres de longueur, vernie ou platinée sur l'une de ses faces, et l'on plonge cette lame dans un bain d'acide sulfurique étendu en la faisant communiquer avec le pôle négatif d'une pile, le pôle positif étant formé par une lame de platine (*fig.* 41). Dès que le circuit est fermé, des bulles d'oxygène se dégagent sur la lame de platine et l'on voit la lame de palladium s'infléchir et s'enrouler en spirale autour de son axe, parce que le palladium se dilate par la seule de ses faces qui fixe de l'hydrogène.

En renversant le courant, le palladium se déroule, par suite de la combinaison de l'hydrogène absorbé avec de l'oxygène qui se dégage sur la lame, et il y a même enroulement en sens inverse par suite de la contraction qui accompagne l'expulsion de l'hydrogène.

MM. Troost et Hautefeuille ont montré (67) que le palladium formait avec l'hydrogène un composé défini Pd^2H correspondant à l'absorption de 600 volumes de gaz et susceptible à son tour de dissoudre l'hydrogène.

Si l'on admet que l'hydrogène métallique (hydrogénium de Graham) se combine au palladium, au potassium ou au sodium, sans contrac-

tion sensible, comme cela a lieu pour la plupart des alliages, il est clair que les expériences de M. Troost et Hautefeuille permettront d'en calculer facilement la densité par une simple règle d'alliage.

La densité du palladium fondu étant 12,0, et celle du palladium hydrogéné Pd^2H étant 11,06, on en déduit facilement que celle de l'hydrogénium est égale à 0,62.

La densité du sodium étant 0,970, et celle du sodium hydrogéné 0,959, on en déduit pour celle de l'hydrogénium 0,63, nombre très voisin du premier, et différant beaucoup de celui que Graham avait obtenu par des méthodes détournées.

128. **Chaleur dégagée dans la combustion de l'hydrogène.** — La chaleur dégagée lors de la combinaison de 8 grammes d'oxygène et de 1 gramme d'hydrogène formant 9 grammes de *vapeur d'eau* est de $+29^{cal},1$, c'est-à-dire qu'elle serait susceptible d'élever de 1° la température de 29,1 kilogrammes d'eau ou de 0 à 100° la température de 291 grammes d'eau.

Si l'eau produite était ramenée à l'*état liquide*, il faudrait ajouter au nombre précédent la quantité de chaleur abandonnée par la condensation de 9 grammes d'eau, et le nombre s'élèverait à $+34^{cal},5$.

Enfin, si l'eau formée était ramenée à l'*état solide*, il faudrait ajouter encore la quantité de chaleur abandonnée par la solidification de l'eau, et la chaleur de formation deviendrait $+35^{cal},2$.

129. **Applications de l'hydrogène.** — La chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène peut, dans les circonstances déterminées, développer une température bien supérieure à celle que nous atteignons dans nos foyers à l'aide des combustions ordinaires :

1° *Chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.* — On obtient la température maximum que l'on peut produire avec les gaz hydrogène et oxygène, en enflammant le mélange de ces deux gaz, dans la proportion exacte de 2 à 1, à l'extrémité d'un tube étroit par lequel on le fait échapper; on obtient ainsi une flamme capable de fondre les métaux les plus réfractaires.

Les appareils employés à cet usage portent le nom de *chalumeaux à gaz oxygène et hydrogène*.

Comme l'opérateur courrait un danger très sérieux si une notable quantité de ce mélange détonant prenait feu dans l'appareil, il convient, afin de prévenir tout accident, de n'employer qu'un *chalumeau à gaz séparés*.

Nous donnons le dessin d'un de ces chalumeaux (*fig.* 42); il se com-

pose d'un tube de caoutchouc de quelques millimètres de diamètre intérieur, terminé à l'une de ses extrémités par un tube de cuivre E très étroit et recourbé portant un bout en cuivre assez gros B. L'autre extrémité du tube de caoutchouc est fermée par une garniture en cuivre D qui porte deux tubulures H et O, munies de robinets; c'est par là que les gaz contenus dans des gazomètres, ou produits directement, arriveront dans l'appareil, mais, pour qu'ils ne puissent se mélanger dans le caoutchouc, la tubulure O pénètre dans l'intérieur jusqu'en O'; on adapte, à l'extrémité de cette tubulure, un autre tube de caoutchouc qui va s'engager à l'autre extrémité sur un petit cylindre O'' intérieur au tube effilé E, fixé à ce tube par une *base* élargie,

L'oxygène, arrivant par la tubulure O, passe dans le caoutchouc intérieur et vient, après avoir traversé le cylindre O'', se rendre dans le tube de cuivre étroit E; l'hydrogène entre par la tubulure H, suit l'intervalle compris entre les deux tubes de caoutchouc et, après

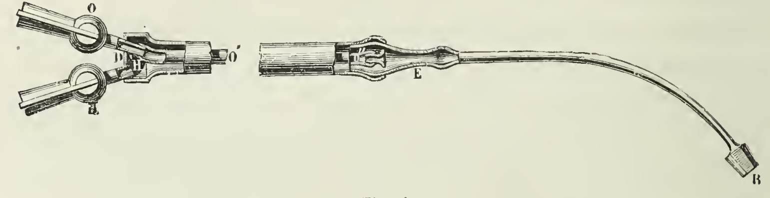


Fig. 42.

avoir passé dans quelques orifices pratiqués sur la base du cylindre O'', pénètre à son tour dans le tube de cuivre qui termine l'appareil. C'est là seulement que s'effectue le mélange des deux gaz. Le bout de cuivre B sert à refroidir les gaz dans le voisinage de l'extrémité et à empêcher la combustion du mélange de se propager à l'intérieur; en tous cas, quand cet incident a lieu, la quantité du mélange enflammé est trop petite pour que l'explosion puisse déterminer la rupture du cuivre.

Pour faire fonctionner l'appareil, on commence d'abord par faire arriver l'hydrogène par la tubulure H; au bout de quelques instants l'air contenu dans les tubes est chassé; on l'enflamme alors à l'extrémité B, puis on ouvre le robinet de la tubulure O: l'oxygène arrive et donne à la flamme beaucoup plus d'éclat. Un peu d'habitude conduit bientôt l'opérateur à régler l'ouverture des robinets de manière à faire le mélange dans la proportion la plus convenable. On se règle surtout sur l'éclat de la flamme et sur le bruit que font les gaz en brûlant[1].

[1] Quand l'hydrogène est en excès, la flamme est rouge; elle devient bleue quand

2° *Fusion du platine. — Volatilisation de l'argent.* — Si l'on veut fondre du platine, ou volatiliser de l'or ou de l'argent avec cet appareil, on place le métal dans une petite cavité pratiquée dans un morceau de *chaux vive*, et, tenant le chalumeau de la main droite, on dirige sur le métal le dard de flamme. Avec la main gauche, qui est libre, on règlera facilement l'ouverture des robinets ; on devra placer le bout B du chalumeau à quelques millimètres (3 ou 4) du métal à fondre : c'est à cette distance que la chaleur est la plus forte. Si l'on opère sur l'argent, on verra ce métal disparaître avec rapidité, en donnant une vapeur épaisse que l'on peut condenser sur un morceau de porcelaine ou de terre placé sur le parcours de la fumée.

3° *Lumière de Drummond.* — Quand on fait ces expériences, on est frappé de l'éclat insupportable que prend la *chaux.* La lumière qui en résulte ne peut être comparée qu'à la lumière de l'arc électrique ou du soleil. Pour l'obtenir dans tout son éclat, il faut placer dans la flamme d'un chalumeau une petite pointe de craie ou de chaux, de manière à ne pas abaisser sensiblement sa température ; on obtient ainsi la *lumière* dite *de Drummond*, du nom du chimiste anglais qui le premier a fait cette expérience.

4° *Soudure autogène.* — M. Desbassyns de Richemond a eu l'idée ingénieuse de faire servir la flamme de l'hydrogène alimentée par de l'air à la soudure des métaux, sans l'emploi d'alliages. On se sert beaucoup aujourd'hui de ce procédé pour souder de grandes lames de plomb ; il suffit de rapprocher leurs bords bien grattés et de diriger sur eux le feu vif au dard du chalumeau. On promène en même temps dans la flamme un petit prisme de plomb, qui ajoute de la matière aux bords fondus des plaques. Cette fusion purement locale donne des soudures parfaites, sans introduction de métal étranger. De là le nom d'*autogène* donné à cette espèce particulière de soudure, dont l'usage se généralise de plus en plus.

L'appareil de Desbassyns de Richemond se compose d'un chalumeau très peu différent pour la forme de celui que nous venons de décrire ; il porte le nom de chalumeau *aérhydrique.* Il est mis en communication, à l'aide de tubes en caoutchouc, d'une part, avec un appareil donnant de l'hydrogène d'une manière continue, d'autre part, avec un

l'oxygène est en proportion convenable. En dirigeant le dard sur un corps combustible on constate facilement si elle contient un excès d'oxygène. Enfin, la combustion a lieu sans bruit quand le mélange est convenable ; avec excès d'hydrogène, la flamme *souffle ;* elle *siffle* avec excès d'oxygène.

soufflet à air qu'on peut faire mouvoir avec le pied à l'aide d'une pédale ; l'arrivée des deux gaz est d'ailleurs réglée au moyen des robinets du chalumeau. L'appareil générateur d'hydrogène (*fig.* 45) se compose de deux réservoirs en plomb A et B superposés et réunis par un tube en plomb T, partant du fond du réservoir supérieur et plongeant dans le réservoir inférieur B.

Celui-ci porte un faux fond KK′ percé de trous, destiné à supporter le zinc en morceaux que l'on introduit dans le réservoir B, par une large ouverture *c* fermée hermétiquement, quand l'appareil fonctionne, par une plaque métallique. On verse de l'acide sulfurique du commerce étendu de huit fois son poids d'eau dans le réservoir A par l'ouverture *i*, et l'on ouvre le robinet *r* du tube recourbé LL′ destiné à laisser sortir l'hydrogène. L'acide, descendant par le tube T, mouille le zinc et l'attaque, l'hydrogène se dégage par LL′ et arrive dans la chambre *d*, d'où il s'échappe par l'orifice *o* muni d'un robinet.

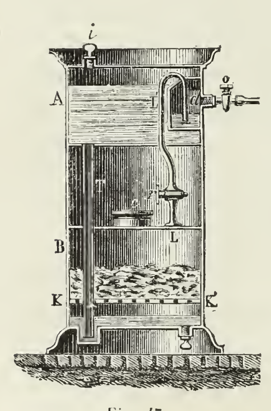


Fig. 45.

On voit que l'hydrogène produit dans la chambre B ne peut entraîner avec lui des matières étrangères, telles que du sulfate de zinc, puisqu'il doit se laver dans de l'acide sulfurique étendu avant de sortir de l'appareil.

Il est bien entendu qu'il faut perdre une quantité assez notable de gaz hydrogène avant de l'enflammer à la sortie de l'appareil la première fois qu'on s'en sert, puisqu'il faut d'abord chasser complètement l'air qui y est contenu. Mais une fois qu'il a servi, il n'est plus besoin de prendre cette précaution. En effet, si l'on ferme le robinet *r* pour arrêter le dégagement, l'acide contenu dans le vase B continuant d'attaquer le zinc, l'hydrogène qui se dégage force le liquide à remonter par le tube T dans le réservoir supérieur et finit par remplir complètement la chambre B. L'action cesse ; mais alors l'appareil peut immédiatement servir. Afin de donner plus de solidité au générateur, on fait l'extérieur en cuivre rouge.

On peut plus simplement substituer à cet appareil, l'appareil à préparation continue de l'hydrogène décrit ci-dessus (121).

5° Parmi les autres applications de l'hydrogène, citons l'usage qu'on en fait pour gonfler les ballons qui doivent s'élever à des hauteurs

considérables, car pour les cas ordinaires, le gaz d'éclairage suffit.

6° Il sert dans les laboratoires à réduire les oxydes métalliques.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE.

L'hydrogène forme avec l'oxygène deux combinaisons, l'une est l'eau ordinaire ou protoxyde d'hydrogène, HO, l'autre est l'eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène, HO^2.

EAU

$HO = 9$. . . . . 2^{vol}
$H^2\theta = 18$

Les propriétés physiques de l'eau sont étudiées avec détail dans tous les traités de physique; nous nous bornerons donc à rappeler les principales, en n'insistant que sur celles qui intéressent plus particulièrement les chimistes.

130. **Propriétés physiques.** — L'eau affecte constamment trois états dans la nature : elle existe toujours à l'état de glace dans les régions polaires ou sur le sommet des hautes montagnes, à l'état liquide dans les mers, les lacs profonds et les grandes rivières, même pendant les froids de l'hiver, enfin constamment à l'état de vapeur dans l'atmosphère.

Elle est toujours incolore sous une faible épaisseur, mais légèrement verdâtre quand on la voit en grande masse. Elle est inodore et peu agréable au goût si elle est parfaitement pure, mais nous ne trouvons



Fig. 44.

naturellement aucune saveur à celle que nous buvons habituellement. Sa densité maximum, à la température de 4°, a été prise pour unité. Elle se solidifie à 0°, en augmentant très sensiblement de volume, puisque 930 centimètres cubes d'eau à 4° peuvent donner en se congelant 1 litre de glace. Elle peut alors affecter la forme cristalline, et, si l'on opère sur une eau boueuse, on peut obtenir des cristaux nets et isolés qui ont la forme d'hexaèdres réguliers. On retrouve parfois dans le givre et dans la neige des assemblages de cristaux appartenant au système hexaédrique ou rhomboédrique (fig. 44).

Elle se réduit en vapeur, au contact de l'air, à toutes les températures, mais elle entre en ébullition à 100°, dans les circonstances ordinaires de pression. Sa densité à l'état de vapeur est 0,622.

131. **Dissolution des corps dans l'eau.** — L'eau a la propriété de dissoudre un grand nombre de corps solides; nous avons déjà vu (17) tout le parti qu'on peut tirer de cette propriété pour obtenir les corps à l'état de cristaux. Nous reviendrons sur ce sujet à propos des sels.

Elle dissout également les gaz, et nous avons donné (p. 10) les coefficients de solubilité des principaux gaz dans l'eau.

132. **Action de la chaleur.**—La chaleur a pour premier effet de vaporiser l'eau; mais si on porte celle-ci à la température de fusion du platine, elle se décompose partiellement en ses deux éléments. Si l'on plonge dans l'eau, ainsi que l'a fait Grove, une boule de platine fortement chauffée, il se dégage tout autour de ce métal des bulles d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène qu'on peut enflammer au moment où elles s'élèvent à la surface de l'eau. Comme nous savons que la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène développe une température capable de fondre le platine et des matières encore plus réfractaires, il paraîtra peut-être surprenant aujourd'hui que l'expérience de Grove n'ait pas conduit les chimistes à admettre la possibilité de décomposer un corps à une température plus basse que celle à laquelle il peut se former. Mais à cette époque des chimistes éminents, comme Berzelius, au lieu d'en tirer une conséquence, qui conduisit H. Sainte-Claire Deville à la découverte de la dissociation, attribuaient la décomposition de l'eau dans ces circonstances à la force catalytique du platine.

H. Deville a d'ailleurs démontré par des expériences directes la dissociation de l'eau à des températures moins élevées encore que celles employées par Grove.

1° On prend un appareil composé d'un tube de porcelaine vernissée, dans l'intérieur duquel se trouve un autre tube d'une autre substance poreuse (fig. 45); le système des deux tubes étant fortement chauffé, on fait arriver de la vapeur d'eau dans le tube intérieur en terre poreuse, et un courant d'acide carbonique dans l'espace annulaire compris entre le tube poreux et le tube de porcelaine; on reçoit les gaz sortant de l'appareil sur une cuve contenant de la lessive de potasse dans des éprouvettes de 1 centimètre carré de large sur 1 mètre de haut pour arrêter l'acide carbonique. Lorsque le fourneau est en activité, on recueille un mélange gazeux fortement explosif et composé des éléments de l'eau, hydrogène et oxygène. Ainsi une partie de la vapeur

d'eau est décomposée spontanément ou dissociée dans le tube de terre poreuse ; l'hydrogène, d'après les lois ordinaires de l'endosmose, a traversé la paroi perméable et s'est séparé par l'action d'un simple filtre, de l'oxygène resté dans le tube intérieur ; par contre, on trouve avec cet oxygène une quantité considérable d'acide carbonique venant de l'extérieur.

Dans ces expériences, H. Deville obtenait environ 1 centimètre cube de gaz tonnant par gramme d'eau employée[1]. (*Leçons sur la dissociation*, professées devant la Société chimique, p. 56, 1864.)

2° On fait passer un courant d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine bien propres et préalablement rougis. Le tube de porcelaine

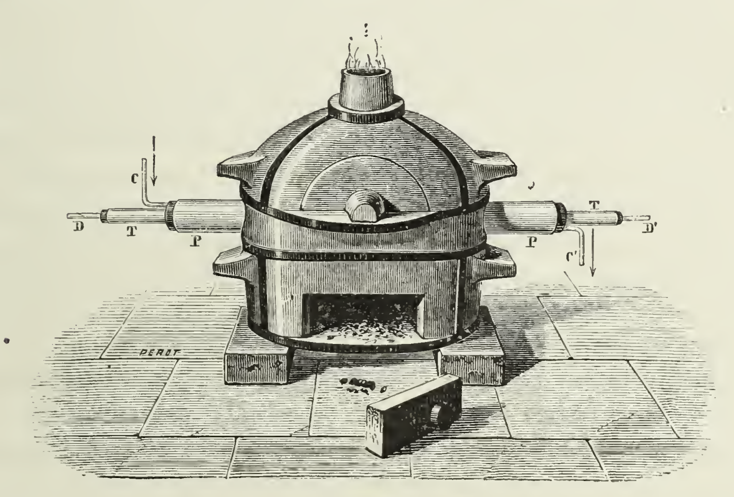


Fig. 45.

étant chauffé à la plus haute température possible dans un fourneau où la combustion est activée par le vent d'un ventilateur, on constate qu'une petite quantité de vapeur d'eau s'est décomposée en ses éléments. En effet, si l'on reçoit le gaz qui sort de l'appareil dans de longs tubes remplis d'une solution concentrée de potasse, on recueille

[1] Le phénomène est moins simple que nous ne l'avons indiqué. On trouve moins d'hydrogène que ne l'indique la proportion d'oxygène recueilli, parce qu'une partie de l'hydrogène venant de la décomposition de l'eau a réduit de l'acide carbonique et mis de l'oxyde de carbone en liberté; en réalité, on recueille un mélange d'oxygène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone avec un peu d'azote venant soit de l'eau, soit de l'acide carbonique employé en grande quantité dans ces expériences.

un gaz (25 à 30 centimètres cubes après deux heures) très explosif et dont la composition, dans deux des expériences de H. Deville, était :

Oxygène	46,1	46,8
Hydrogène	35,4	31,9
Oxyde de carbone	12,0	10,7
Azote	6,5	10,6
	100,0	100,0

L'azote provient, comme dans l'expérience précédente, de l'acide carbonique qu'on fait passer avec une vitesse considérable dans l'appareil pendant toute la durée de l'expérience.

« On peut donc sans tube poreux, dit H. Deville, réaliser l'expérience de la décomposition de l'eau ; mais les quantités de gaz obtenues dans la deuxième expérience, dans le même temps et les mêmes circonstances, sont quatre fois moindres. Cela tient évidemment à ce qu'une proportion bien plus forte des gaz oxygène et hydrogène, qui ne sont pas séparés l'un de l'autre par l'action d'un véritable filtre, le tube poreux, se recombinent dans les espaces moins chauds de l'appareil.

« Mais pourquoi la totalité du mélange détonant ne se transforme-t-elle pas en eau pendant le refroidissement? cela tient à deux causes. La première, toute physique, est aussi la cause d'un fait bien connu, l'incombustibilité d'un mélange explosif répandu dans une certaine quantité de gaz inerte (acide carbonique ou azote). Un pareil mélange, en effet, résiste à l'action de l'étincelle électrique et ne s'enflamme pas au contact d'une bougie allumée. Cependant il ne pourrait traverser lentement un tube rempli de fragments de porcelaine et porté au rouge sombre, sans que les éléments qui peuvent s'unir entrent intégralement en combinaison. Il y a donc une autre cause, et celle-ci est toute mécanique : c'est la vitesse des gaz qui traversent le tube de porcelaine chauffé à blanc et d'où dépend la rapidité du refroidissement ou du retour à la température à laquelle l'oxygène et l'hydrogène ne se combinent plus lorsqu'ils sont disséminés dans une grande masse d'acide carbonique.

« C'est aussi l'explication qu'il faut donner de l'expérience de Grove. Le platine fondu (ou incandescent) amène d'abord autour de lui une quantité d'eau à l'état de vapeur. Cette vapeur, fortement chauffée, se décompose partiellement et en proportion de la tension de dissociation qui correspond à la température du platine ; la portion dissociée, dont le volume est considérable par rapport à son poids, est brusquement

refroidie parce qu'elle tend à monter à la surface de l'eau, tandis que le platine descend rapidement, et la vitesse de ce refroidissement est telle, qu'une portion de gaz échappe à la recomposition. Ceci implique seulement que, pour qu'une quantité finie d'un mélange explosif s'enflamme entièrement, il faut un temps fini, ce qui est démontré par l'action des toiles métalliques sur les gaz en combustion.

« De plus, dans les gaz obtenus par le procédé de Grove, on constate la présence d'une notable quantité d'azote. Il est probable que la vapeur d'eau dissociée résiste à la recomposition sous la double influence de la présence de ce gaz inerte et de la vitesse du refroidissement. C'est aussi la raison pour laquelle je n'ai pas réussi à dissocier l'eau pure transportée sous forme d'un courant très rapide de vapeur dans un tube de platine violemment chauffé. L'eau s'est entièrement reconstituée, d'abord à cause de l'absence d'un gaz étranger, et ensuite parce que la chaleur latente de la vapeur d'eau, qui est considérable, met obstacle à un refroidissement très rapide de la masse gazeuse. » (Deville, *Leçons sur la dissociation*, p. 59.)

153. **Action de l'électricité.** — L'électricité décompose également l'eau ; pour cette expérience, on se sert du courant de la pile, l'hydrogène se rend au pôle négatif, l'oxygène au pôle positif (139). La lumière n'agit pas sur l'eau ; l'action des métalloïdes et des métaux sur l'eau sera indiquée dans l'histoire de chaque corps.

154. **Composition de l'eau.** — L'eau se compose d'hydrogène et d'oxygène : 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène donnent 2 volumes de vapeur d'eau. En poids, elle est composée de 8 parties d'oxygène pour 1 d'hydrogène. C'est ce qui résulte des expériences suivantes.

Priestley, en 1880, constata que l'hydrogène, en brûlant dans l'air ou dans l'oxygène, donnait un dépôt de rosée ; mais il n'en tira aucune conclusion relative à la nature de l'eau. Cette expérience fut répétée par Watt, et surtout par Cavendish, qui s'occupait à cette époque d'essais sur la production de l'eau. C'est la disposition imaginée par ce dernier que nous allons indiquer.

155. **Expérience de Cavendish.** — On fait passer l'hydrogène qui se dégage d'un appareil ordinaire à travers un tube assez large rempli de chlorure de calcium, matière qui enlève au gaz toute l'humidité qu'il peut contenir ; il s'échappe ensuite par un tube abducteur recourbé dont l'extrémité est effilée (fig. 46). On l'enflamme et l'on entoure la flamme d'une cloche de verre bien sèche ; on voit bientôt

des gouttes d'eau se déposer sur ces parois et ruisseler vers les parties inférieures. En continuant pendant quelque temps, on peut obtenir une notable quantité d'eau.

La véritable explication de ce phénomène ne fut donnée qu'en 1783 par Lavoisier. Cavendish admettait en effet, d'après l'opinion reçue à cette époque, que l'eau était un élément ; l'oxygène était alors de l'eau privée de phlogistique (88), l'hydrogène, de l'eau saturée de ce fluide, l'union des deux corps reformait l'eau dans son état ordinaire. Lavoi-

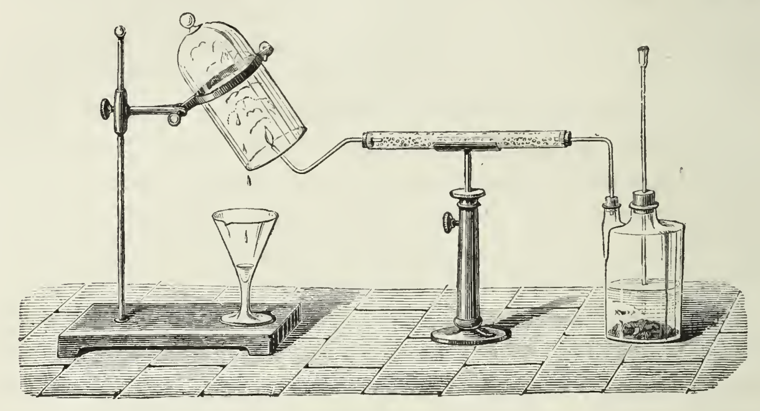


Fig. 46.

sier tira des expériences de Cavendish et de celles qu'il fit lui-même sur ce sujet une conclusion bien différente ; l'eau est un corps composé, formé de deux corps simples; le poids de l'eau provenant de l'union de ces deux corps est la somme des poids de ces corps. Cette découverte tire donc toute son importance de ce qu'elle conduisit Lavoisier à formuler sa théorie antiphlogistique de la combustion ; et il se passa encore bien des années avant que Cavendish pût se convaincre de la justesse de la théorie nouvelle.

136. **Analyse de l'eau par le fer.** — L'appareil de Lavoisier est à peu de chose près celui qui nous a servi à préparer l'hydrogène, au moyen du fer et de la vapeur d'eau (119). Seulement, comme une partie de la vapeur échappe à la décomposition, on fait passer les gaz qui sortent du tube dans un serpentin refroidi : l'eau se condense alors dans un flacon où débouche l'extrémité du serpentin, et le gaz se rend dans une cuve à eau où on le recueille [1]. Si l'on a pesé l'eau de

[1] On sait que, dans cette expérience, le fer se transforme en un produit identique à

la cornue au commencement et à la fin de l'expérience, la différence du poids, diminuée du poids de l'eau condensée dans le serpentin, donnera la quantité d'eau décomposée. En retranchant de cette dernière le poids de l'hydrogène recueilli, on aura le poids de l'oxygène qui était combiné avec cet hydrogène.

137. **Expérience synthétique de Lavoisier et Meusnier.** — Lavoisier et Meusnier tentèrent de lever tous les doutes qui restaient encore dans l'esprit des chimistes, en formant de l'eau avec de l'hydrogène et de l'oxygène, et en montrant que son poids est égal à la somme des poids de ces éléments. Sans donner ici la description de l'appareil assez compliqué qu'ils employèrent et qui n'a plus aujourd'hui qu'un intérêt historique, nous dirons seulement qu'ils faisaient arriver de l'hydrogène et de l'oxygène dans un grand ballon de verre, au moyen d'appareils qui permettaient d'en régler l'écoulement; le ballon étant préalablement rempli d'oxygène, l'hydrogène était enflammé à la sortie même du tube qui l'amenait dans le ballon au moyen d'un excitateur électrique donnant une étincelle à volonté. Pendant la combustion, l'eau ruissela continuellement sur les parois du ballon et vint se condenser au fond. Ils obtinrent ainsi 160 grammes d'eau environ. Cette expérience fut répétée par Fourcroy, Vauquelin et Séguin, et leur permit d'obtenir jusqu'à 400 grammes d'eau pure. Tous constatèrent que le volume de l'hydrogène employé était sensiblement double de celui de l'oxygène[1], et que le poids de l'eau était égal à la somme des poids des gaz employés.

138. **Résultats.** — Mais ces expériences ne conduisirent pas toutefois

celui qui résulte de la combustion du fer dans l'oxygène (68). L'eau est donc nécessairement formée de ce gaz, fixé par le fer, et d'hydrogène qui se dégage.

[1] La conclusion de ces diverses expériences fut que l'eau contenait de 192 à 205 d'hydrogène pour 100 d'oxygène. « Malgré l'approximation de ce résultat, la pensée d'admettre un rapport simple ne se présenta pas à l'esprit de ces chimistes.

« Enfin, en 1805, de Humboldt, voulant rectifier quelques erreurs qu'il craignait « d'avoir commises dans ses précédentes recherches d'eudiométrie, exécuta avec Gay-« Lussac leur travail si connu sur l'analyse de l'air; la détermination du rapport exact « des éléments de l'eau dont la connaissance était indispensable pour leurs recherches « eudiométriques, les occupa d'abord. Ils constatèrent que 100 volumes d'oxygène en « exigeaient exactement 200 d'hydrogène pour leur conversion en eau... Ce n'est que « trois années plus tard cependant, et après que Dalton, dans l'intervalle, eut publié « son *Nouveau système*, que Gay-Lussac étendit à tous les gaz l'observation faite « d'abord sur l'oxygène. Il établit alors la composition exacte des sels ammoniacaux, « des oxydes d'azote, de l'ammoniaque, des acides du soufre, de l'acide carbonique et « de l'oxyde de carbone. »

DUMAS, *Leçons sur la philosophie chimique*, p. 259.

à la composition exacte de l'eau en poids. Il était difficile de mesurer très exactement le volume des gaz employés, de plus, on ne savait pas les dessécher à cette époque ; or, l'hydrogène humide a une densité bien plus considérable que lorsqu'il est sec ; l'oxygène humide a, au contraire, une densité plus faible; par conséquent, le poids de l'hydrogène calculé était beaucoup trop fort et celui de l'oxygène était un peu trop faible. Il ne faut donc pas s'étonner que ces expériences aient conduit à admettre que l'eau était formée en poids de 6 parties d'oxygène pour 1 d'hydrogène. Il n'en est pas de même de la composition en volumes, car, si on suppose les deux gaz également humides à la même température, le rapport de leurs volumes est le même que lorsqu'ils sont secs.

139. **Analyse de l'eau par la pile.** — En 1800, Carlysle et Nicholson décomposèrent l'eau sous l'influence du courant voltaïque, et lui trouvèrent la composition en volumes qui lui avait été précédemment assignée. Pour faire l'expérience, on se sert (*fig.* 47) d'un verre dont le fond, recouvert d'une matière isolante, est traversé par deux lames de platine. On remplit le verre d'eau légèrement acidulée, afin de la rendre plus conductrice, et l'on recouvre les lames de deux éprouvettes graduées. Si l'on met les fils de platine qui terminent les lames en communication avec les pôles d'une pile, on voit alors des bulles de gaz se dégager autour de chacune d'elles et gagner le haut des éprouvettes. Celle qui est au-dessus du pôle négatif contient un volume de gaz double du volume du gaz contenu dans l'éprouvette qui entoure le pôle positif.

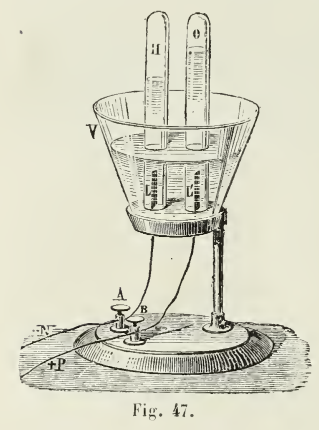


Fig. 47.

Le gaz le plus abondant est de l'hydrogène : on le reconnaît à sa combustibilité ; l'autre est de l'oxygène : il rallume, en effet, les corps qui ne présentent plus que quelques points en ignition.

140. **Analyse eudiométrique.** — Gay-Lussac et de Humboldt déterminèrent exactement la composition de l'eau en volumes par la méthode eudiométrique dont nous avons déjà parlé à propos de l'analyse de l'air. On peut répéter leur expérience au moyen de l'eudiomètre de Gay-Lussac (107), il suffit d'y introduire 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène au moyen de la jauge et de faire passer l'étincelle

dans le mélange; on constate alors, à l'aide du mesureur, la présence d'un petit résidu provenant de l'air échappé de l'eau au moment où le vide s'est fait dans l'eudiomètre. On ne peut songer à remplacer l'eau ordinaire par de l'eau récemment bouillie qui ne contient plus d'air, parce qu'alors elle dissoudrait une notable proportion d'oxygène et changerait ainsi le rapport des volumes. Il vaut mieux opérer avec l'eudiomètre à mercure perfectionné par Gay-Lussac (*fig.* 48). Il se compose d'un tube épais, ou éprouvette en cristal, traversé à sa partie supérieure par une tige de métal et muni à sa partie inférieure d'une garniture en fer que l'on peut fermer par un bouchon à vis du même métal, supportant un fil qui se termine en boule à une petite distance de la tige supérieure. On introduit 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène en opérant sur la cuve à mercure, et l'on ferme l'éprouvette. Si l'on fait passer l'étincelle à travers le mélange, la combinaison a lieu sans que rien puisse sortir de l'eudiomètre; l'eau se condense, le mercure remplit totalement l'éprouvette quand on dévisse le bouchon qui fermait l'eudiomètre.



Fig. 48.

141. **Résultat.** — Il résulte des expériences précédentes que l'eau contient 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, mais rien ne nous indique le volume de vapeur d'eau qui en résulte. D'après les expériences de Gay-Lussac, confirmées depuis par M. Regnault, la densité de la vapeur d'eau est représentée par le nombre 0,622; si donc nous appelons x le volume de vapeur résultant de l'union de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène, nous aurons nécessairement, d'après ce qui a été dit plus haut (32) sur la relation nécessaire existant entre la densité d'un corps à l'état de vapeur ou de gaz et celle de ses composants, l'égalité

$$x \times 0,622 = 2 \times 0,06926 + 1,1056, \quad \text{d'où} \quad x = \frac{1,244120}{622} = 2,$$

égalité dans laquelle 0,622, 0,06926 et 1,1056 représentent les densités de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène.

On voit par cet exemple tout le parti que l'on peut tirer de ces considérations. C'est justement pour établir la composition de l'eau que Gay-Lussac les a fait ressortir pour la première fois.

142. **Composition de l'eau en poids.** — On peut déduire la composition de l'eau en poids de la composition en volumes, en se servant des densités de l'hydrogène et de l'oxygène. Les poids de volumes

égaux de deux gaz sont, à une même température et à une même pression, dans le rapport des densités de ces gaz, le poids de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène seront donc dans le rapport du double de la densité de l'hydrogène à celle de l'oxygène ou $\frac{2 \times 0,06926}{1,1056}$; on voit facilement que ce rapport est très sensiblement égal à 1/8. L'eau est donc composée en poids de 8 parties d'oxygène environ et 1 partie d'hydrogène. Il résulte tout naturellement de ce fait, que la densité de l'oxygène est seize fois plus forte que celle de l'hydrogène.

143. **Synthèse de l'eau en poids.** — La moindre erreur sur la densité de l'hydrogène et de l'oxygène peut altérer notablement le rapport de leurs poids; il est donc important de déterminer directement combien un poids connu d'eau renferme d'hydrogène et d'oxygène.

144. **Méthode de Berzelius et Dulong.** — Cette méthode consiste à faire arriver un courant d'hydrogène sec dans un tube de verre où l'on chauffe de l'oxyde de cuivre. Cet oxyde se réduit; il se forme de l'eau qu'on recueille et que l'on pèse; la perte de poids éprouvée par l'oxyde de cuivre donne la quantité d'oxygène qui entre dans cette eau; la différence entre le poids de l'eau et celui de l'oxygène sera le poids de l'hydrogène. C'est cette même méthode qui a été appliquée sur une plus grande échelle par M. Dumas, avec un ensemble de précautions qui éliminent les moindres causes d'erreur et rendent, par conséquent, ses résultats définitifs.

145. **Appareil de M. Dumas.** — Cet appareil se compose de deux parties bien distinctes : l'une destinée à la production d'hydrogène pur et sec; l'autre, réunie à la première, contient l'oxyde de cuivre et les tubes destinés à retenir toute l'eau formée (*fig.* 2, *pl.* I).

L'hydrogène préparé avec l'acide sulfurique et le zinc du commerce se dépouillait de ses impuretés en traversant une série de tubes en U, contenant des dissolutions d'azotate de plomb, de sulfate d'argent et de potasse (122), de plus deux autres tubes, plongés dans la glace, contiennent de l'acide phosphorique anhydre destiné à arrêter toute l'humidité des gaz; pour s'en assurer, on en met un troisième plus petit, dont le poids doit rester invariable pendant toute la durée de l'expérience : ce tube est, pour cette raison, appelé tube témoin.

La partie de l'appareil où s'exécute la synthèse de l'eau se compose d'un ballon en verre dur pouvant résister, sans se déformer, à la température du rouge sombre. Il contient de l'oxyde de cuivre bien sec et

se trouve réuni à un deuxième ballon destiné à recueillir la majeure partie de l'eau formée dans l'expérience. Ce ballon est suivi d'une série de tubes en U contenant de l'acide phosphorique, destinés à dessécher complètement l'hydrogène en excès qui doit sortir de l'appareil; l'un de ces tubes est plongé dans de la glace pour mieux arrêter la vapeur d'eau. Un tube témoin qui le termine permet de s'assurer que cette condition a été remplie.

Comme l'oxyde de cuivre est très hygrométrique, on le chauffe en même temps qu'on fait le vide dans le ballon qui le contient. On pèse le ballon à cet état quand il est refroidi ; les autres parties de l'appareil sont pesées remplies d'air. Cela fait, on ajuste les diverses pièces et l'on fait passer un courant d'hydrogène, jusqu'à ce que tout l'air soit chassé. On chauffe alors l'oxyde de cuivre avec une forte lampe à alcool, et l'on continue assez longtemps l'opération pour recueillir plusiéurs centaines de grammes d'eau. On laisse alors refroidir le ballon en continuant à faire passer le courant d'hydrogène et l'on démonte l'appareil pour procéder aux pesées. Le ballon contenant l'oxyde partiellement réduit est de nouveau pesé vide; le ballon et les tubes où l'eau s'est condensée sont pesés après qu'on en a chassé l'hydrogène au moyen d'un courant d'air sec; leur augmentation de poids donne la quantité d'eau formée; la diminution de poids du ballon à oxyde de cuivre donne la quantité d'oxygène employé. On a donc tous les éléments de la composition de l'eau. M. Dumas a trouvé ainsi l'eau formée de

Hydrogène. . .	11,112		Hydrogène. .	1
Oxygène. . . .	88,888	ou très sensiblement.	Oxygène. . .	8
	100,000			9

146. **De l'eau à la surface de la terre.** — L'eau que nous trouvons à la surface de la terre n'est jamais pure : nous ne l'obtenons à cet état que par la distillation. La pluie elle-même, formée par la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, n'arrive à terre que chargée des gaz (oxygène, azote, acide carbonique) contenus dans l'air. Elle peut même contenir parfois des traces d'acide azotique et d'azotate d'ammoniaque; telles sont les eaux recueillies dans les pluies d'orage.

L'eau des fleuves, des rivières, des sources ou des puits est nécessairement moins pure que l'eau de pluie. Elle renferme tous les principes qu'elle a pu dissoudre dans son contact plus ou moins prolongé

avec le sol; sa composition est donc variable avec la nature des terrains qu'elle a traversés.

147. **Gaz dissous dans l'eau ordinaire.** — On remplit d'une eau quelconque un ballon de 1 à 2 litres de capacité (*fig.* 49), fermé par un bouchon traversé par un tube qui doit être également rempli d'eau. On engage l'extrémité du tube sous une éprouvette placée sur une cuve à mercure, et l'on chauffe le ballon jusqu'à l'ébullition; on voit, à mesure que la température s'élève, du gaz se dégager de l'eau et se réunir dans l'éprouvette. On absorbe l'acide carbonique par la potasse; le résidu est analysé dans l'eudiomètre.

Si l'on fait l'expérience sur de l'eau de pluie qui a séjourné à l'air,

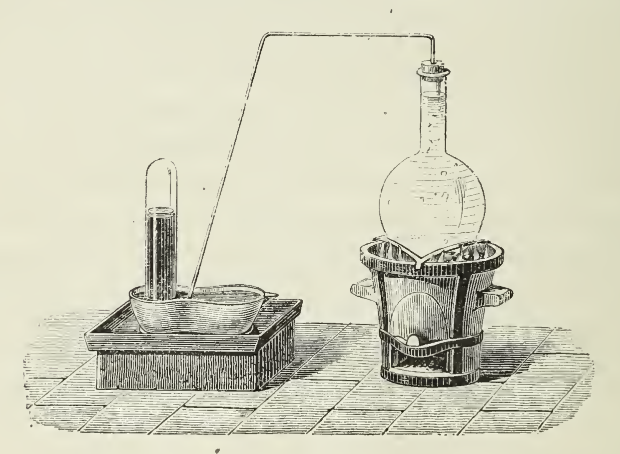


Fig. 49.

on trouve que l'air extrait de cette eau contient de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'azote dans la proportion que l'on peut calculer d'après les lois de Dalton et de Henry (13 et 14). Un litre d'eau laisse dégager 24 centimètres cubes de gaz environ, contenant 2,4 pour 100 d'acide carbonique. L'eau ordinaire donne un volume de gaz plus considérable; il est, en moyenne, pour les eaux potables, de 50 centimètres cubes par litre d'eau; le mélange gazeux contient environ la moitié de son volume d'acide carbonique; le reste est de l'air plus riche en oxygène que l'air ordinaire et contenant en moyenne 32 pour 100 d'oxygène pour 68 d'azote. Mais cette proportion d'oxygène peut diminuer dans les eaux souterraines qui ont traversé des terrains contenant des matières oxydables (sulfures de fer, etc.). M. Péligot en a fait connaître un exemple frappant : l'eau du puits de Grenelle, à sa sortie du

tuyau d'arrivage, ne contient pas d'oxygène; le gaz qu'on en dégage par l'ébullition est formé exclusivement d'acide carbonique et d'azote.

Il existe donc, sous le rapport de la quantité d'acide carbonique, une différence profonde entre l'eau de pluie et l'eau ordinaire; c'est que l'acide carbonique existe à deux titres différents dans l'eau ordinaire : une portion y est seulement dissoute; l'autre, et c'est de beaucoup la plus considérable, y est à l'état de combinaison; elle forme des bicarbonates, et notamment du bicarbonate de chaux soluble. Aussi, toutes les fois qu'on fait bouillir de l'eau, le bicarbonate de chaux se décomposant en acide carbonique qui se dégage et en carbonate de chaux, on voit celui-ci se précipiter, à raison de son insolubilité, dans l'eau dépouillée d'acide carbonique.

148. **Matières solides dissoutes dans l'eau.** — Un litre d'eau de rivière ou de source donne, quand on l'évapore à siccité, un résidu solide dont le poids varie de $0^{gr},10$ à $0^{gr},30$. Ce résidu est composé ordinairement de carbonates de chaux et de magnésie, de sulfates de chaux et de magnésie, de chlorures de potassium et de sodium, de silice. On y trouve aussi des traces d'azotates et des matières organiques.

On reconnaît la présence des plus importantes de ces matières aux caractères suivants :

L'eau qui contient du carbonate de chaux et de magnésie se trouble et laisse déposer ces matières sous forme de précipité blanc, quand on la porte à l'ébullition. L'azotate de baryte en dissolution, versé dans une eau qui contient des sulfates, donne un précipité de sulfate de baryte insoluble dans les liqueurs acides. L'azotate d'argent donne, avec les chlorures, un précipité blanc caillebotté, noircissant à la lumière et soluble dans l'ammoniaque. La chaux est précipitée à l'état d'oxalate de chaux quand on verse dans l'eau qui en contient une dissolution d'oxalate d'ammoniaque.

L'eau distillée ne doit donc se troubler par aucun de ces réactifs et ne laisser aucun résidu quand on l'évapore sur une lame de platine.

149. **Eaux potables.** — Les eaux qui ne contiennent pas un poids de matières solides supérieur à celui que nous venons d'indiquer peuvent servir comme boisson, quand elles ont été suffisamment aérées, et, dans tous les cas, pour les usages domestiques. Telle est l'eau du puits de Grenelle; son résidu solide ne dépasse pas $0^{gr},130$ par litre; mais elle ne contient pas d'oxygène à sa sortie du puits; il faut donc l'exposer à l'air pour qu'elle puisse prendre en dissolution la proportion de gaz que l'on trouve dans les eaux courantes; car une eau peu aérée est d'un

goût fade et d'une digestion difficile. Mais si la proportion de matières solides dépasse notablement $0^{gr},30$ par litre, l'eau doit, en général, être rejetée comme boisson ; elle est lourde, c'est-à-dire d'une digestion difficile. Quand on trouve dans ces eaux une notable proportion de sulfate de chaux et de carbonate de chaux, il devient même impossible de les employer au savonnage et la cuisson des légumes.

Les eaux qui contiennent du sulfate de chaux (eaux des puits de Paris), sont dites *séléniteuses*. En présence de l'eau de savon, leur chaux se combine aux acides gras du savon et forme des grumeaux qui s'attachent au linge, après avoir entraîné toutes les impuretés tenues en suspension dans l'eau. Quand on veut y faire cuire des légumes, le principe azoté de ces substances se combine au sulfate de chaux et produit une matière dure, insoluble, qui rend ces aliments coriaces et peu digestibles. On peut cependant corriger ces défauts en ajoutant à une eau séléniteuse un peu de carbonate de soude pour en précipiter la chaux à l'état de carbonate de chaux. Cette matière déposée, on peut employer l'eau au savonnage, à la cuisson des aliments, mais il est nécessaire de rechercher une autre eau pour boisson habituelle.

Les eaux trop chargées de carbonate de chaux sont également impropres au savonnage ; toutefois, il est facile de les dépouiller de cette substance en les faisant bouillir, ou en y ajoutant un peu d'eau de chaux, de manière à neutraliser l'excès d'acide carbonique.

Mais on devra rejeter toutes les eaux contenant des matières organiques en quantité un peu notable, quelle que soit d'ailleurs la proportion de matières solides y existant, parce que ces eaux se corrompent facilement, prennent une odeur désagréable et peuvent provoquer des maladies très graves. On constate facilement la présence des matières organiques dans les eaux qui en contiennent en les faisant bouillir avec quelques gouttes de chlorure d'or. Les matières organiques, en réduisant l'or, communiquent à l'eau une teinte brune particulière.

En résumé, il faut rechercher comme boisson une eau bien aérée, contenant assez d'acide carbonique (10 à 15 centimètres cubes par litre au moins) pour tenir en dissolution une petite quantité de carbonate de chaux, et, en outre, la plus petite quantité de matières solides possible, et surtout de sulfate de chaux. Il est important de la maintenir fraîche pendant l'été, afin d'éviter qu'elle ne se corrompe, si elle contient quelques matières organiques, comme cela arrive nécessairement pour toutes les eaux des villes, qui sont rassemblées dans de vastes réservoirs, d'où elles se distribuent dans les habitations.

150. **Essai pratique des eaux potables.** — Les deux réactifs suivants permettront d'ailleurs de juger d'une manière approximative de la potabilité d'une eau.

Quand on verse dans une eau potable quelques gouttes de teinture alcoolique de bois de Campêche, elle se colore légèrement en bleu améthyste; mais si la proportion de carbonate de chaux est considérable, l'eau prend une couleur violette intense.

Quelques gouttes d'une teinture alcoolique de savon[1] déterminent dans une eau potable un léger trouble, sans production de grumeaux; ceux-ci, au contraire, se produisent dès que la chaux est en quantité un peu plus considérable qu'il ne convient.

151. **Analyse d'une eau potable.** — Afin de donner une idée exacte de la composition complète d'une eau ordinaire, nous transcrivons ci-dessous le résultat d'une analyse de MM. Boutron et Henry faite sur l'eau de Seine prise au pont d'Ivry.

SUBSTANCES CONTENUES DANS UN LITRE

MATIÈRES GAZEUSES	Acide carbonique	0^{lit} 013
	Air (oxygène et azote)	0 003
MATIÈRES SOLIDES	Carbonate de chaux	0^{gr} 132
	— de magnésie	0 060
	Sulfate de chaux	0 020
	— de magnésie — de soude	0 010
	Chlorure de sodium	0 010
	Silice	0 008
	Nitre Matières organiques	traces.
		0^{gr} 256

EAU OXYGÉNÉE

$$H O^2 = 17$$
$$H^2O^2 = 34$$

Ce corps très remarquable fut découvert par Thénard en 1818.

152. **Préparation.** — On met dans un vase en verre 0^{lit},20 d'eau, à laquelle on ajoute assez d'acide chlorhydrique pur et fumant pour dissoudre 15 grammes de baryte; on pulvérise alors 12 grammes de bioxyde de baryum bien pur, on ajoute de l'eau de manière à en faire

[1] On prend ordinairement 100 grammes de savon de Marseille pour 1600 grammes d'alcool à 90°.

une pâte liquide que l'on fait tomber dans l'acide[1]. Le bioxyde est attaqué sans effervescence, en donnant naissance à de l'eau oxygénée et à du chlorure de baryum, qui se dissolvent dans l'eau en excès :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2$$

En versant dans cette dissolution de l'acide sulfurique bien pur, goutte à goutte, jusqu'à précipitation complète de la baryte, on régénère l'acide chlorhydrique, d'après l'équation :

$$2BaCl + S^2O^6,H^2O^2 = 2BaO,S^2O^6 + 2HCl.$$

Il suffit de filtrer la liqueur pour la séparer du sulfate de baryte, et l'on peut alors recommencer à ajouter une nouvelle quantité de bioxyde de baryum et ainsi de suite. Quand, après plusieurs opérations, on juge qu'on a obtenu une quantité suffisante de bioxyde d'hydrogène, au lieu de précipiter le chlorure de baryum par l'acide sulfurique, on le précipite par le sulfate d'argent; on élimine à la fois le chlore et le baryum à l'état de chlorure d'argent et de sulfate de baryte insolubles. On a, en effet :

$$2BaCl + 2AgO,S^2O^6 = 2AgCl + 2BaO,S^2O^6.$$

Nous avons supposé que le bioxyde de baryum était pur ; mais il n'en est jamais ainsi, le bioxyde de baryum du commerce contient toujours de l'alumine, de la silice, des oxydes de fer et de manganèse.

Pour purifier l'eau oxygénée, immédiatement après la dernière addition de bioxyde, Thénard précipitait, par un peu d'acide phosphorique, la majeure partie de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, puis, rendant la liqueur légèrement alcaline par une addition d'eau de baryte, il achevait la précipitation de ces impuretés et se débarrassait de la silice. La liqueur filtrée était neutralisée par l'acide sulfurique, et c'est alors qu'on ajoutait le sulfate d'argent.

S'il s'agit d'obtenir de l'eau oxygénée très concentrée, la liqueur est évaporée à la température ordinaire sous le récipient de la machine pneumatique. On place le vase qui la contient au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique concentré, et l'on fait le vide sous la cloche.

En substituant au bioxyde de baryum impur, préparé par voie sèche,

[1] En opérant ainsi, l'eau oxygénée se produit en présence d'un excès d'acide, ce qui augmente sa stabilité.

l'hydrate de bioxyde de baryum préparé par voie humide et qu'il est facile de se procurer parfaitement pur, on pourra employer l'acide sulfurique et préparer rapidement une solution d'eau oxygénée dégageant de 15 à 20 fois son volume d'oxygène.

Pour préparer cet hydrate, on sature l'acide chlorhydrique étendu de bioxyde de baryum du commerce, puis on ajoute une petite quantité d'eau de baryte, de façon à précipiter les oxydes métalliques et la silice. On filtre, et en ajoutant un excès d'eau de baryte, il se forme un précipité cristallin de bioxyde de baryum pur et hydraté,

$$BaO^2 + 10HO.$$

Ce corps ne peut être conservé indéfiniment quand il est humide, car il se transforme lentement avec dégagement d'oxygène en hydrate de baryte $BaO, 10HO$; mais, desséché dans le vide sec, il n'éprouve plus d'altération.

Pour obtenir avec ce corps de l'eau oxygénée étendue, il suffit de placer dans un verre à expérience de l'acide sulfurique étendu de 4 à 5 fois son volume d'eau, et d'y ajouter, par petites portions, un poids équivalent de bioxyde de baryum pur. Une filtration séparera le sulfate de baryte.

155. **Propriétés physiques.** — L'eau oxygénée à son maximum de concentration est un liquide incolore, d'une saveur métallique prononcée, qui excite la salivation. Il est légèrement sirupeux ; sa densité est 1,452. On n'a pas encore pu le solidifier, mais on peut le volatiser, à la température ordinaire, dans un appareil distillatoire où l'on fait le vide et dont le récipient est refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant.

Une température de 15 à 25° au-dessus de zéro décompose partiellement l'eau oxygénée, mais on lui donne de la stabilité en l'étendant d'eau et surtout en l'acidulant. Elle se décompose lentement à la température ordinaire ; lorsqu'elle est étendue, elle présente toutefois plus de stabilité. L'eau oxygénée à son maximum de concentration dégage 475 fois son volume d'oxygène.

La décomposition de l'eau oxygénée en oxygène et eau est accompagnée d'un dégagement de chaleur ; c'est un corps explosif.

La réaction $HO + O = HO^2$ serait accompagnée d'une absorption de chaleur de — $10^{cal},8$.

Aussi la formation de l'eau oxygénée n'a-t-elle pas lieu par l'union directe de l'oxygène et de l'eau ; nous avons dû recourir à une méthode indirecte pour la préparer. Mais sa décomposition peut être

spontanée, et une fois qu'elle est commencée, elle continue de couche en couche, à la faveur de la chaleur dégagée par la décomposition elle-même. Les réactions chimiques que nous allons passer en revue mettront ce fait nettement en évidence.

154. **Propriétés chimiques.** — L'eau oxygénée n'est ni un acide, ni une base; elle décolore seulement la teinture de tournesol et le papier de curcuma; elle blanchit également la peau en la désorganisant : elle produit alors une espèce de brûlure.

Son action sur les divers corps peut se rapporter aux trois cas suivants :

1° *Elle est décomposée par le simple contact de certains corps.* — Le charbon divisé la décompose en eau et en oxygène sans s'oxyder lui-même. Le platine, l'or, l'argent, le rhodium, le palladium, qui ont si peu de tendance à s'unir à l'oxygène, en opèrent la décomposition presque avec explosion.

Le bioxyde de manganèse et d'autres oxydes la décomposent rapidement, en produisant une vive effervescence.

La fibrine, matière constitutive de la chair musculaire, produit le même effet; nous verrons plus tard l'intérêt particulier présenté par ce fait.

M. Gernez a démontré que la mousse de platine, débarrassée complètement de l'air qu'elle condense d'ordinaire dans ses pores, par une longue ébullition dans l'eau, n'agit plus sur l'eau oxygénée. Il faut donc attribuer à cet air condensé un certain rôle dans la décomposition de l'eau oxygénée, d'autant plus qu'un courant d'air seul suffit pour déterminer cette décomposition. La même explication pourrait s'appliquer au carbone et aux métaux très divisés.

Les corps poreux se comportent vis-à-vis de l'eau oxygénée comme avec une solution gazeuse sursaturée. Mais tandis que, dans ce dernier cas, la quantité de gaz entourant les couches liquides en contact avec le corps poreux va en diminuant, avec l'eau oxygénée, la décomposition continue et va en s'accélérant à la faveur de la chaleur dégagée par cette décomposition. Si on projette de l'eau oxygénée concentrée sur du noir de platine, ce dernier est porté à l'incandescence.

2° *Elle produit une oxydation.* — Elle oxyde l'arsenic et le sélénium parmi les corps simples. Les oxydes de baryum, de strontium, de calcium se transforment immédiatement en bioxydes insolubles au contact de l'eau oxygénée : nous avons indiqué (151) la préparation du bioxyde de baryum hydraté; les oxydes de cuivre, de nickel, de cobalt

récemment précipités, éprouvent également une suroxydation. Le sulfure de plomb noir est immédiatement transformé en sulfate de plomb blanc. Cette propriété a été utilisée pour la restauration des vieux tableaux, où les couleurs à base de plomb avaient noirci sous l'influence de l'hydrogène sulfuré contenu dans l'air.

Mais il est un fait sur lequel nous devons insister : une petite quantité d'une solution alcaline peut détruire une quantité illimitée d'eau oxygénée. Prenons, comme exemple, l'eau de baryte.

M. Schöne a constaté que la dissolution de baryte, au contact d'un excès d'eau oxygénée se transformait en une combinaison cristallisée de bioxyde de baryum et d'eau oxygénée :

$$BaO^2,HO^2.$$

Cette combinaison se détruit peu à peu spontanément en donnant du bioxyde de baryum hydraté :

$$BaO^2,HO^2 + 9HO = BaO^2,10HO + O.$$

Puis, l'hydrate de bioxyde de baryum se détruit en donnant de l'hydrate de baryte et de l'oxygène :

$$BaO^2,10HO = BaO,10HO + O.$$

Et la baryte régénérée est apte de nouveau à se combiner à l'eau oxygénée et le même cycle de réactions se reproduit. Toutes ces réactions successives se produisent avec dégagement de chaleur (Berthelot).

3° *En se décomposant au contact de certains corps, elle détermine leur décomposition.* — Ainsi de l'oxyde d'argent projeté dans de l'eau oxygénée concentrée y détermine une véritable explosion, en se décomposant subitement en argent et en oxygène qui s'ajoute à celui qui résulte de la décomposition de l'eau oxygénée.

On conçoit que l'oxyde d'argent se comporte tout d'abord vis-à-vis de de l'eau oxygénée concentrée comme un corps pulvérulent : à la faveur de la chaleur dégagée par la décomposition de l'eau oxygénée, l'oxyde d'argent, déjà destructible à 100°, perd la totalité de son oxygène.

Mais la réaction est tout autre entre l'oxyde d'argent et l'eau oxygénée étendue. Dans ce cas, quelle que soit la dose d'oxyde d'argent employée, le volume d'oxygène dégagé est égal à celui que peut fournir la décomposition de l'eau oxygénée; il ne se dégage pas d'oxygène de l'oxyde d'argent. Mais l'oxyde d'argent a noirci, il s'est

transformé en sesquioxyde d'argent et en argent métallique suivant la réaction :

$$3AgO = Ag^2O^3 + Ag,$$

en même temps que l'eau oxygénée s'est décomposée.

Pour expliquer ce fait, on peut admettre que tout l'oxyde d'argent s'est transformé d'abord en argent métallique et en sesquioxyde qui s'est combiné à l'eau oxygénée :

$$3HO^2 + 3AgO = Ag^2O^3,3HO^2 + Ag,$$

puis cette combinaison se détruit à son tour :

$$Ag^2O^3,3HO^2 = Ag^2O^3,3HO + O.$$

Si l'eau oxygénée est encore en excès, il se reforme le composé $Ag^2O^3,3HO^2$ qui se détruit, et ainsi jusqu'à ce que la totalité de l'eau oxygénée ait été décomposée (Berthelot).

L'eau oxygénée réduit également le permanganate de potasse. Si la liqueur est neutre, il se dépose du peroxyde de manganèse hydraté ; si la liqueur est acide, c'est un sel de protoxyde de manganèse, presque incolore en solution étendue, qui se produit.

155. **Composition de l'eau oxygénée.** — On la détermine en décomposant, dans un appareil presque semblable à celui de Lavoisier pour l'analyse de l'air, un poids connu d'eau oxygénée que l'on étend d'eau pure, de manière à remplir à moitié le ballon dans lequel on opère sa décomposition (*fig.* 50). On chauffe le ballon ; l'oxygène se dégage et augmente le volume du gaz contenu dans l'appareil. C'est de cette augmentation de volume que l'on déduit le poids de l'oxygène dégagé ; on connaît par différence le poids de l'eau qui reste, et l'on voit alors que cette eau contient une quantité d'oxygène égale à celle qui s'est dégagée. La composition de l'eau oxygénée peut donc se représenter par la formule :

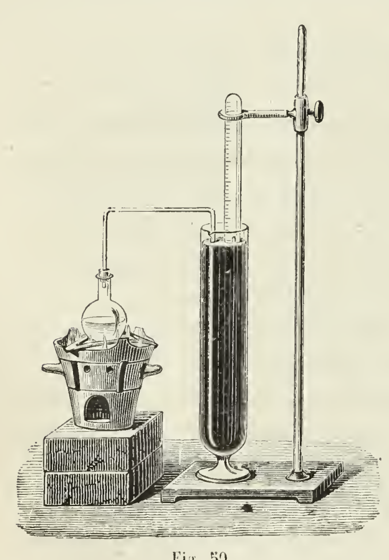


Fig. 50.

$$HO^2.$$

156. **Moyens de reconnaître la présence de petites quantités d'eau oxygénée.** — On peut se servir des trois réactions suivantes :

1° L'eau oxygénée transforme l'acide chromique en acide perchromique d'une belle couleur bleue. On ajoute une trace d'une dissolution d'acide chromique à la liqueur contenant l'eau oxygénée, puis quelques gouttes d'éther rectifié pour rassembler le composé bleu qui s'est formé. Celui-ci se dissout tout entier dans l'éther, et le colore en bleu intense.

2° L'eau oxygénée chasse l'iode des iodures, surtout en présence d'une trace de sulfate de protoxyde de fer dissous. En ajoutant de l'amidon en solution à la liqueur, on obtient la coloration bleue de l'iodure d'amidon.

3° Elle décolore rapidement la dissolution d'hypermanganate de potasse, en dégageant de l'oxygène et en produisant un dépôt brun de sesquioxyde de manganèse.

157. **Circonstances dans lesquelles l'eau oxygénée se produit.** — La décomposition de l'eau par la pile donne de l'eau oxygénée autour du pôle positif où se dégage l'oxygène (139).

La quantité de ce corps est d'autant plus grande qu'on opère à une température plus basse. M. Schœnbein a démontré la formation d'une petite quantité d'eau oxygénée toutes les fois que l'oxydation lente d'une substance minérale ou organique a lieu à l'air en présence de l'eau. Ce résultat peut être mis en évidence par les deux expériences suivantes :

1° On agite une lame de plomb légèrement amalgamée avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique dans un grand flacon presque plein d'air. Il se forme du sulfate de plomb et de l'eau oxygénée, dont on constate la présence dans la liqueur filtrée à l'aide des réactifs indiqués plus haut. Un quart d'heure d'agitation suffit pour réussir cette expérience.

2° On met de l'éther dans un flacon ouvert contenant un peu d'eau ; sous l'influence de l'air, l'éther s'identifie, il se forme en même temps de l'eau oxygénée. On le démontre en ajoutant au liquide une goutte d'acide chromique étendu et agitant, pour permettre à l'éther de dissoudre l'acide perchromique formé.

Il se produit également de petites quantités d'eau oxygénée par combustion vive de composés hydrogénés. M. Salet, en condensant à la surface d'un petit serpentin en platine, refroidi par un courant d'eau

froide, les produits de la combustion du gaz d'éclairage, a pu recueillir de l'eau contenant des traces d'eau oxygénée.

158. **Usages.** — L'eau oxygénée est employée dans l'industrie pour décolorer des matières animales telles que les plumes et les cheveux. On s'en sert pour blanchir les vieilles estampes et restaurer de vieux tableaux (154).

CHAPITRE IV

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE, AMMONIAQUE OXYAMMONIAQUE

159. On connaît six composés oxygénés de l'azote, dont les compositions sont représentées par les formules :

AzO	Protoxyde d'azote.
AzO^2	Bioxyde d'azote.
AzO^3	Acide azoteux.
AzO^4	Acide hypoazotique.
AzO^5	Acide azotique.
AzO^6	Acide perazotique.

Le protoxyde d'azote et le bioxyde d'azote sont des corps neutres ; les autres ont une réaction acide.

La composition en volumes de ces corps nous offre de nouvelles vérifications des lois de Gay-Lussac. On voit, en effet, que :

2 vol.	d'azote	et 1 vol.	d'oxygène	forment	2	volumes	de protoxyde d'azote.
2	—	et 2	—	—	4		de bioxyde d'azote.
2	—	et 4	—	—	4		de vapeur d'acide hypoazotique.
2	—	et 6	—	—	4		de vapeur d'acide perazotique.

On ne connaît pas jusqu'ici le mode de condensation de l'acide azoteux et de l'acide azotique anhydre. La facilité avec laquelle ils se décomposent, quand on les chauffe, n'a pas permis de prendre la densité de leur vapeur.

Tous ces corps sont facilement détruits par la chaleur, excepté l'acide hypoazotique, qui ne se décompose qu'au rouge vif en oxygène et azote.

Les composés oxygénés de l'azote sont formés à partir des éléments

avec absorption de chaleur. On a en effet, pour les réactions suivantes :

$Az + O = AzO$	$-10^{cal},3$
$Az + O^2 = AzO^2$	$-21\ ,6$
$Az + O^3 = AzO^3$	$-11\ ,1$
$Az + O^4 = AzO^4$	$-\ 2\ ,6$
$Az + O^5 = AzO^5$	$-\ 0\ ,6$

C'est pour le bioxyde d'azote que l'absorption de chaleur est maximum[1]; il en résulte que la fixation de 1, 2, 3 équivalents d'oxygène sur le bioxyde d'azote sera accompagnée d'un dégagement de chaleur :

$AzO^2 + O = AzO^3$	$+10^{cal},5$
$AzO^2 + O^2 = AzO^4$	$+19\ ,0$
$AzO^2 + O^3 = AzO^5$	$+21\ ,0$

Nous n'obtiendrons les composés oxygénés de l'azote que par des réactions indirectes; mais nous pourrons fixer directement l'oxygène sur le bioxyde d'azote pour former l'acide azoteux et l'acide hypoazotique.

PROTOXYDE D'AZOTE

$$AzO = 22 . . . . 2^{vol.}$$
$$Az^2O = 44$$

Historique. — Découvert par Priestley en 1772, le protoxyde d'azote a été étudié successivement par Berthollet (1795) et, dans le commencement de ce siècle, par H. Davy.

160. **Préparation.** — On introduit dans une petite cornue de verre munie d'un tube abducteur 25 à 30 grammes d'azotate d'ammoniaque desséché ; on chauffe modérément la cornue sur un petit fourneau à main ; l'azotate fond d'abord et se décompose (entre 210° et 300°) en eau et protoxyde d'azote[2] (*fig.* 51).

$$AzH^3,HO,AzO^5 = 4HO + 2AzO.$$

[1] C'est en déterminant la quantité de chaleur dégagée par la combustion du charbon dans le protoxyde d'azote, que Favre et Silbermann ont été amenés à la découverte de ce fait important, qu'il existe des corps formés par la réunion de leurs éléments avec absorption de chaleur. Ils constataient que dans cette combustion il se dégage plus de chaleur que dans celle du charbon dans l'oxygène pur. Le protoxyde d'azote a donc fourni le premier exemple connu de corps endotherme.

[2] Cette réaction doit être rapprochée de celle qui nous a permis de préparer l'azote par la décomposition de l'azotite d'ammoniaque :

$$AzH^3HO,AzO^3 = 4HO + 2Az.$$

Ce mode de dédoublement des sels ammoniacaux est très fréquent en chimie organique.

Si l'on chauffait trop, il y aurait production d'azote, et d'oxygène ou de bioxyde d'azote et d'acide hypoazotique, et, de plus, la décomposition de l'azotate d'ammoniaque pourrait devenir tellement vive, qu'elle déterminerait l'explosion de l'appareil. A basse température (vers 190°), il se condense sur les parties froides de l'appareil de l'azotate d'ammoniaque sublimé. On recueille le gaz sur l'eau, mais il y est notablement soluble ; il faut donc boucher les flacons où on le reçoit

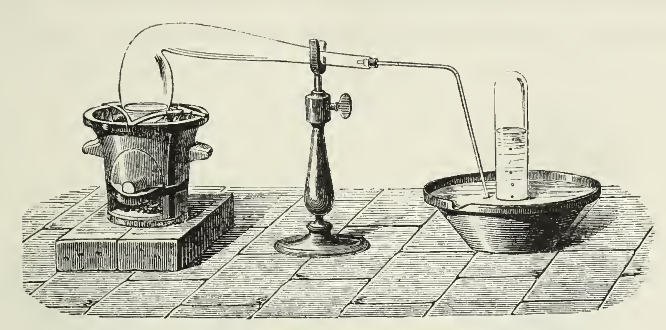


Fig. 51.

à mesure qu'ils sont pleins, pour éviter sa dissolution. On peut en obtenir de 7 à 8 litres avec le poids indiqué plus haut.

On peut encore le préparer en faisant agir le zinc sur un mélange à volumes égaux d'acides azotique et sulfurique concentrés que l'on étend ensuite de 50 fois son volume d'eau. On laisse le gaz humide en digestion avec de la limaille de fer ou de zinc ; le bioxyde d'azote, s'il y en a, est ramené à l'état de protoxyde.

161. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore, inodore, d'une saveur légèrement sucrée. Son poids spécifique est 1,527, par conséquent 1 litre de ce gaz à 0° et sous la pression de 76° pèse $1^{gr},973$. L'eau en dissout son volume à la température de 5° (15) ; l'alcool, 4 fois son volume à 0° (Carius). Faraday, le premier, a liquéfié le protoxyde d'azote en décomposant l'azotate d'ammoniaque dans un tube à deux branches, comme celui qui sert à liquéfier l'ammoniaque liquide. Aujourd'hui on arrive à ce résultat en soumettant le gaz à une pression suffisante dans un appareil très résistant.

162. **Liquéfaction du protoxyde d'azote.** — La liquéfaction du protoxyde d'azote peut être obtenue aisément dans les cours avec l'appareil Cailletet. Mais l'appareil qui sert à liquéfier de grandes quantité de protoxyde d'azote, se compose d'un réservoir R en fer forgé auquel

on peut visser un corps de pompe C dans lequel on fait mouvoir un piston *p* au moyen d'une manivelle (*fig.* 52). Le gaz pénètre dans le corps de pompe par la tubulure *l'*, soulève la soupape conique Z qui ferme l'extrémité inférieure du réservoir où il se liquéfie. On facilite l'opération en entourant de glace ou même d'un mélange réfrigérant M le réservoir R; il faut de plus refroidir le corps de pompe que le mouvement rapide du piston échauffe considérablement, en faisant circuler de l'eau froide dans le manchon M' qui l'entoure.

Quand on a liquéfié assez de gaz, on dévisse la pompe C, on retourne

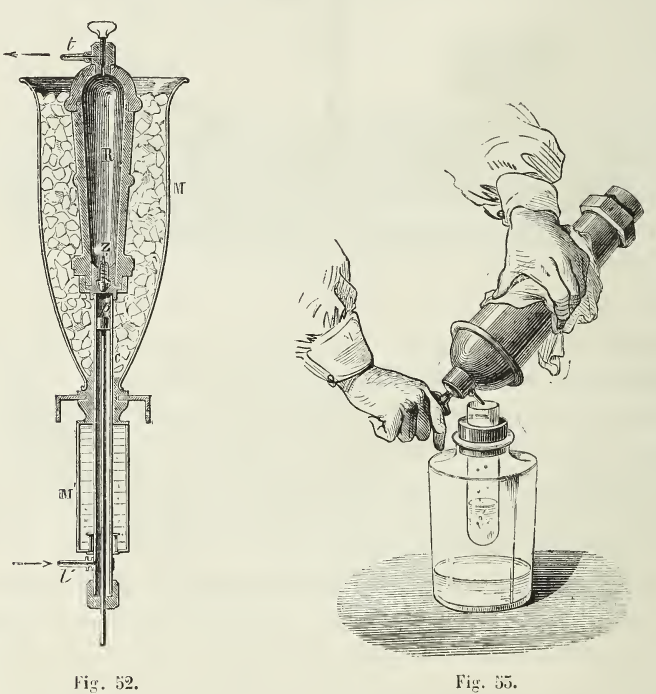


Fig. 52. Fig. 53.

l'appareil, et l'on tourne la vis qui ferme par sa pointe conique l'extrémité supérieure du réservoir (*fig.* 53). Le liquide, poussé par le gaz comprimé qui reste dans l'appareil, s'échappe par la tubulure latérale *t*. On le reçoit dans un tube de verre fixé dans le bouchon d'un flacon à large ouverture qui contient des matières desséchantes, de l'acide sulfurique, par exemple. On évite ainsi le dépôt de givre qui se produirait sur le tube de verre refroidi par l'évaporation du protoxyde d'azote, si l'on opérait dans l'air ordinaire toujours humide. Cette dis-

position permet donc d'observer facilement le liquide et de plus de le manier en évitant autant que possible toutes les causes d'échauffement extérieur, à cause de la mauvaise conductibilité de l'air et du verre ; aussi, dans ces circonstances, l'évaporation du protoxyde d'azote est-elle extrêmement lente. On obtient ainsi un liquide ordinairement verdâtre, très mobile, qui bout à — 87° sous la pression atmosphérique. Voici, d'après Faraday, les tensions maximum de ce corps correspondant à quelques températures :

TENSIONS EN ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES.
1,00	— 87°
3,11	— 62°
8,71	— 40°
19,84	— 18°
33,40	— 1°5
50,00	+ 7°

On voit donc qu'en refroidissant le réservoir à zéro, il faudra, pour opérer la liquéfaction du protoxyde d'azote, exercer sur le gaz une pression de 30 atmosphères environ.

Lorsqu'on vaporise rapidement le protoxyde d'azote liquide sous le récipient de la machine pneumatique, on obtient un abaissement de température qui peut aller jusqu'à — 100° ; le protoxyde d'azote se solidifie en donnant des cristaux incolores et transparents ; mélangé avec le sulfure de carbone, il donnerait dans ces conditions un froid de — 140°. Le coefficient de dilatation de ce liquide (contenu dans un réservoir suffisamment résistant) entre — 5 et + 5° est 0,00428, c'est-à-dire un peu supérieur à celui des gaz, entre + 15 et + 20° il est 0,000872 ; il augmente donc avec une grande rapidité avec la température.

163. **Action de la chaleur et de l'électricité.** — Au rouge, e protoxyde d'azote se dédouble nettement en oxygène et azote ; le passage de l'étincelle électrique le décompose en acide hypoazotique et azote $4AzO = 3Az + AzO^4$ (Andrews et Tait), 8 volumes de protoxyde d'azote donnant 6 volumes d'azote et 4 volumes d'acide hypoazotique.

La décomposition du protoxyde d'azote, qui est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 10^{cal},3, peut être provoquée par une compression brusque : 50^{cc} de gaz réduits à $\frac{1}{500}$ de leur volume par la chute d'un mouton pesant 500^k, ont été transformés en un mélange d'azote et d'oxygène avec détonation (Berthelot).

164. **Propriétés chimiques.** — Le protoxyde d'azote possède, comme

l'oxygène, la propriété de rallumer une allumette présentant encore quelques points en ignition. Il doit cette propriété à la facilité avec laquelle, au contact des corps chauds, il se décompose en ses éléments, en donnant en même temps qu'un dégagement de chaleur un mélange beaucoup plus riche en oxygène que l'air ordinaire. La combustion des corps qui peuvent brûler dans l'air sera donc plus vive dans le protoxyde d'azote, sans toutefois être aussi énergique que dans l'oxygène pur.

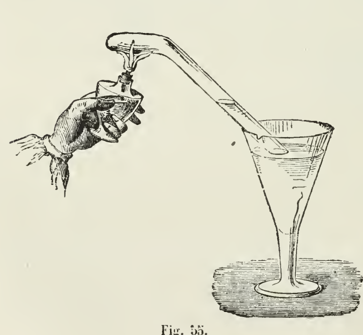

Fig. 54.

On met en évidence le pouvoir comburant du protoxyde d'azote en plongeant dans des flacons remplis de ce gaz un morceau de phosphore, de soufre et de charbon enflammés préalablement à l'air (*fig.* 54). La combustion de ces diverses matières s'effectue avec éclat, et les produits de la combustion ne diffèrent de ceux que l'on a obtenus dans l'oxygène pur que par l'azote du protoxyde employé.

Si l'on remplit une éprouvette de parties égales d'hydrogène et de protoxyde d'azote, et que l'on plonge une bougie enflammée dans le mélange, il s'enflamme en produisant une explosion. Le passage de l'étincelle électrique produirait le même effet. Les produits de la combustion sont de l'eau et de l'azote :

$$AzO + H = Az + HO.$$

165. **Analyse du protoxyde d'azote.** — Cette propriété du protoxyde d'azote permet de déterminer facilement sa composition. Si nous introduisons dans l'eudiomètre à mercure 100 volumes de protoxyde d'azote et 100 volumes d'hydrogène, après le passage de l'étincelle, il restera 100 volumes d'azote parfaitement pur, et de l'eau se condensera sur les parois de l'eudiomètre. Il résulte de cette expérience que 100 volumes de protoxyde d'azote sont formés


Fig. 55.

de 100 volumes d'azote et de 50 volumes d'oxygène nécessaires pour absorber les 100 volumes d'hydrogène qui ont disparu en donnant naissance à l'eau formée.

Il est un autre moyen plus simple encore et tout aussi exact d'analyser ce gaz. Dans une cloche courbe placée sur la cuve à mercure (*fig.* 55), on introduit du protoxyde d'azote, et l'on fait arriver dans la cavité de la partie courbe un petit fragment de sulfure de baryum[1]. On chauffe le sulfure avec une lampe à alcool; il absorbe alors l'oxygène du protoxyde, et l'azote reste. Après le refroidissement de l'appareil, on peut mesurer le gaz restant, on trouve qu'il est égal à celui du protoxyde d'azote employé.

Si donc on retranche de

	1,527	densité du protoxyde d'azote,
	0,971	densité de l'azote,
il reste	0,556	demi-densité de l'oxygène.

Par conséquent, 1 volume de protoxyde d'azote est formé de 1 volume d'azote et de 1/2 volume d'oxygène. Le symbole O correspondant à 1 volume et le symbole Az à 2, la formule AzO représentera 2 volumes.

166. **Action physiologique du protoxyde d'azote.** — H. Davy avait remarqué que le protoxyde d'azote produit, quand on le respire, des effets comparables à ceux que l'on obtient aujourd'hui avec l'éther et le chloroforme, qui provoquent une espèce d'ivresse plus ou moins agréable, suivie d'insensibilité complète. De là le nom de gaz *hilarant* qu'il lui avait donné. Mais la présence dans ce gaz d'une petite quantité d'acide hypoazotique, qu'on ne savait pas toujours éviter à cette époque, le rend très dangereux à respirer et peut provoquer dans les poumons des désordres très graves. On s'expliquera ainsi comment la découverte de Davy, que des expériences plus récentes ont pleinement confirmée, a pu être contestée pendant longtemps.

Le protoxyde d'azote pur est employé aujourd'hui comme anesthésique dans les opérations chirurgicales de courte durée; c'est même le plus inoffensif des anesthésiques d'après les recherches de M. P. Bert.

[1] Le potassium décompose plus facilement les composés oxygénés de l'azote que le sulfure de baryum, mais il a l'inconvénient d'absorber un peu d'azote.

BIOXYDE D'AZOTE

$AzO^2 = 30$. . . . . 4^{vol}

$Az\theta = 30$

Découvert par Hales, il a été principalement étudié par Priestley, Davy et Gay-Lussac.

167. **Préparation.** — Elle est fondée sur le fait suivant : l'acide azotique convenablement étendu est décomposé par le cuivre, qui s'empare d'une partie de son oxygène et le transforme en bioxyde d'azote. L'oxyde de cuivre s'unit à l'acide non décomposé pour former de l'azotate de cuivre. On peut représenter ces réactions par la formule suivante, en négligeant l'eau de l'acide azotique qui n'intervient pas par ses éléments :

$$3Cu + 4AzO^5 = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2.$$

On prend un flacon de verre à deux tubulures de 1/4 de litre de capacité. et on y introduit 50 à 60 grammes de tournure de cuivre. La tubulure du milieu est fermée par un bouchon que traverse un tube droit

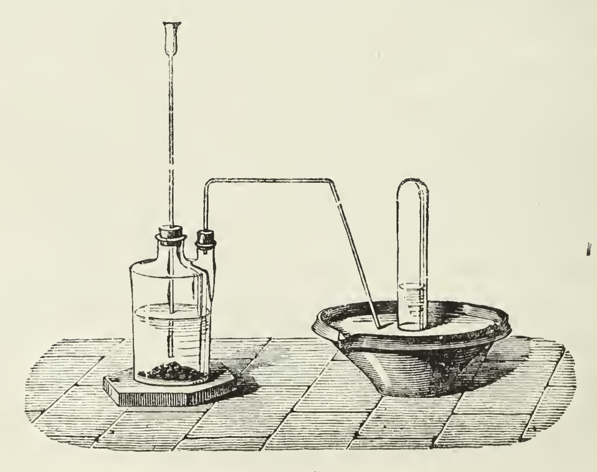


Fig. 56.

terminé par un entonnoir à sa partie supérieure ; le bouchon qui ferme la tubulure latérale est traversé par un tube abducteur qui se rend dans une cuve à eau (*fig.* 56). On verse par le tube à entonnoir 100 grammes d'acide à 20° Baumé; la réaction se produit bientôt, il se dégage du

bioxyde d'azote, et la liqueur devient bleue, parce que l'azotate de cuivre se dissout à mesure qu'il se forme. Aussitôt que le bioxyde d'azote se dégage, on voit se produire dans le flacon une vapeur rougeâtre d'acide hypoazotique qui résulte de l'union du bioxyde d'azote avec l'oxygène de l'air contenu dans le flacon, vapeur qui se dissout facilement dans l'acide azotique employé pour la préparation. Il en résulte une diminution de volume du gaz contenu dans le flacon; aussi voit-on l'eau de la cuve s'élever dans le tube abducteur et s'abaisser dans le tube droit. Souvent même il rentre par ce tube une petite quantité d'air. Mais bientôt tout l'oxygène est absorbé, le bioxyde d'azote qui continue à se dégager remplit le flacon avec l'azote restant. A partir de ce moment, le gaz commence à se dégager. Il faut laisser perdre les premières portions, qui contiendront naturellement de l'azote. On obtient ainsi 10 litres de gaz environ.

Il faut éviter d'opérer avec de l'acide trop concentré, car, dans ce cas, la température s'élève et la désoxydation de l'acide azotique est plus complète : le bioxyde d'azote est alors accompagné de protoxyde d'azote et même d'azote. Aussi sera-t-il toujours convenable de refroidir le flacon en le mettant dans l'eau, pour éviter toute élévation de température.

On évite tous ces inconvénients en remplaçant le cuivre par le mercure, qui ne donne jamais que du bioxyde d'azote, même avec de l'acide concentré.

On peut encore, d'après Pelouze, préparer le bioxyde d'azote en dissolvant 3 parties de fer dans un excès d'acide chlorhydrique, et faisant bouillir la dissolution avec 1 partie d'azotate de potasse.

La formule de la réaction est la suivante :

$$6FeCl + KO,AzO^5 + 4HCl = 4HO + 3Fe^2Cl^3 + KCl + AzO^2.$$

Mais un procédé plus simple, permettant d'obtenir le gaz parfaitement pur, consiste à verser peu à peu, par un tube à entonnoir, de l'acide azotique dans une solution de sulfate de protoxyde de fer contenue dans un ballon et chauffée très légèrement. L'acide azotique est réduit, le sulfate de protoxyde est transformé en sulfate de sesquioxyde, le bioxyde d'azote se dissout dans l'excès de sel de protoxyde et le liquide brunit; puis une décoloration rapide se produit, le gaz est mis en liberté, et de nouvelles additions d'acide déterminent un déga-

gement régulier de bioxyde d'azote parfaitement pur. La réation peut se formuler ainsi :

$$AzO^5,HO + 3(2\,FeO,S^2O^6) = 3(Fe^2O^3,S^2O^6) + AzO^2 + HO.$$

168. **Propriétés physiques.** — Le bioxyde d'azote est incolore; mais on ne connaît ni son odeur ni sa saveur. En effet, lorsqu'on le met au contact de l'air, il se transforme en une vapeur rouge d'acide hypoazotique. Il est peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que 1/20 de son volume. Il a été liquéfié par M. Cailletet à — 11° et sous la pression de 104^{atm}. Comprimé à 270 atmosphères à la température de +8°, il a conservé l'état gazeux. Son point critique est donc compris entre +8° et — 11°. Sa densité est 1,039. Un litre de ce gaz à 0° et sous la pression de 760^{mm} pèse donc $1,039 \times 1,293 = 1^{gr},343$.

La chaleur le décompose bien plus difficilement que le protoxyde d'azote en azote et oxygène, mais une série d'étincelles électriques le transforme nettement en acides hypoazotique et azote :

$$2AzO^2 = AzO^4 + Az.$$

Le bioxyde d'azote, dont la décomposition est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+21^{cal},6$, détone sous l'influence de l'explosion d'une capsule de fulminate de mercure (Berthelot).

169. **Propriétés chimiques.** — La tendance que possède le bioxyde d'azote à s'unir à l'oxygène est le caractère le plus saillant de ce gaz. La combinaison s'effectue entre 4 volumes de bioxyde d'azote et 2 volumes d'oxygène pour donner 4 volumes de vapeur d'acide hypoazotique. C'est ce qu'indique la formule

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

Cette réaction permettra toujours de reconnaître l'oxygène dans les mélanges gazeux qui en contiennent; elle donne également un moyen commode de distinguer le protoxyde d'azote de l'oxygène. Quelques bulles de bioxyde d'azote introduites dans une éprouvette contenant de l'oxygène y détermineront une coloration rougeâtre intense. Il ne se produira rien dans le protoxyde d'azote.

On peut reproduire avec le bioxyde d'azote les expériences de combustion faites dans l'oxygène et le protoxyde d'azote. Mais, bien que les

oxydations effectuée par le bioxyde d'azote dégagent 21^cal,6 de plus que celles qui sont produites par l'oxygène libre, il faut remarquer que le gaz doit être porté à une température assez élevée pour qu'il soit réduit en ses éléments, et nous savons que le bioxyde d'azote est plus difficilement décomposé par la chaleur que le protoxyde. Aussi, le charbon ne brûle dans le bioxyde d'azote que si il est fortement incandescent. Le phosphore peut être fondu sans s'enflammer dans ce gaz ; mais, s'il est enflammé, il continue à brûler avec un vif éclat. Quant au soufre, il ne brûle que s'il a été préalablement porté à l'ébullition.

M. Péligot a démontré que le bioxyde d'azote était absorbé en grande quantité par les dissolutions des sels de protoxyde de fer, qui se colorent alors en brun foncé. Cette réaction nous permettra de reconnaître facilement si du bioxyde d'azote est pur, puisqu'il sera totalement absorbable, et de le séparer du gaz protoxyde d'azote avec lequel il est souvent mélangé. Ce n'est pas un simple phénomène de dissolution qui se produit dans ces circonstances, la quantité de bioxyde d'azote absorbé dépend seulement de la quantité de protoxyde dissoute dans la liqueur : 2 équivalents de protoxyde de fer absorbent 1 équivalent de bioxyde d'azote. Toutefois cette combinaison est peu stable, une légère chaleur la détruit et en dégage le bioxyde d'azote très pur.

La limaille de fer ou de zinc humide et un grand nombre d'agents réducteurs le transforment lentement en protoxyde d'azote, en produisant en même temps de petites quantités d'ammoniaque. Le bioxyde d'azote est réduit par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique avec formation d'ammoniaque et d'oxyammoniaque (205).

170. **Analyse du bioxyde d'azote.** — Nous avons dit que l'étincelle électrique en traversant le bioxyde d'azote détermine sa décomposition partielle en azote et acide hypoazotique. Cette transformation a lieu même en présence de l'hydrogène. On peut bien par une série prolongée d'étincelles obtenir la décomposition de l'acide hypoazotique par l'hydrogène, mais comme il faut toujours, dans les analyses, opérer sur l'eau ou le mercure sur lesquels cet acide réagit, il est impossible de déterminer par la méthode eudiométrique la composition, même approchée, du bioxyde d'azote. On a recours au sulfure de baryum.

Le sulfure de baryum, chauffé comme précédemment (165) dans le bioxyde d'azote, en absorbe l'oxygène, et il reste de l'azote dont le volume est exactement la moitié de celui du bioxyde d'azote employé. Par conséquent, si de

	1,039	densité du bioxyde d'azote,
on retranche	0,485	demi-densité de l'azote,
il reste	0,554	demi-densité de l'oxygène.

Le bioxyde d'azote résulte donc de la combinaison, à volumes égaux et sans condensation, de l'azote et de l'oxygène et la formule AzO^2 correspond à 4 volumes.

ACIDE AZOTEUX

$AzO^3 = 38$

$Az^2O^3 = 76$

L'acide azoteux anhydre et pur est inconnu.

171. **Formation.** — Si on fait passer dans un tube refroidi à — 40° de l'oxygène et un excès de bioxyde d'azote, on condense un liquide bleu qui est de l'acide azoteux mélangé d'un peu d'acide hypoazotique.

On obtient ce même liquide bleu en décomposant par l'eau refroidie aux environs de 0° de l'acide hypoazotique liquide que l'on ajoute goutte à goutte, de façon à éviter toute élévation de température. Il se forme deux couches liquides : l'inférieure est d'un bleu verdâtre, c'est de l'acide azoteux impur ; la couche supérieure est verte ou jaune, elle est formée d'acide azotique chargé d'acide hypoazotique.

La réaction peut être formulée ainsi :

$$2AzO^4 + HO = AzO^5,HO + AzO^3$$

Le liquide inférieur peut être distillé à basse température et condensé en un liquide bleu, dans un mélange réfrigérant.

M. Peligot, en faisant arriver du bioxyde d'azote dans de l'acide hypoazotique liquide refroidi, a obtenu un liquide vert foncé qui, par distillation fractionnée, a fourni l'acide azoteux liquide.

Dans la réduction de l'acide azotique par l'amidon ou l'acide arsénieux, il se produit des vapeurs nitreuses de composition variable, suivant les circonstances de l'expérience. M. Lunge a constaté qu'on a de l'acide azoteux presque pur, lorsqu'on réduit un acide azotique de densité 1,30 à 1,35 pour l'amidon ou l'acide arsénieux ; un acide plus faible donne du bioxyde d'azote, un acide plus concentré de l'acide hypoazotique.

Entre le bioxyde d'azote et l'oxygène, la première réaction qui se

produit est la formation d'acide azoteux. Si l'on opère en présence d'une solution alcaline concentrée, quel que soit le rapport des deux gaz et l'ordre du mélange, il ne se produit en effet qu'un azotite. (Gay-Lussac ; Berthelot.)

Mais, si l'on n'absorbe pas immédiatement l'acide azoteux, et si l'oxygène n'est pas en excès, l'analyse permet de constater dans le mélange la présence des trois gaz bioxyde d'azote, acide azoteux, acide hypoazotique.

En présence d'un excès d'oxygène, il resterait uniquement de l'acide hypoazotique (169).

172. **Propriétés.** — L'acide azoteux est très instable ; il se réduit en vapeur, un peu au-dessus de 0°, en se transformant partiellement en bioxyde d'azote et acide hypoazotique :

$$2AzO^3 = AzO^2 + AzO^4.$$

Il ne paraît en effet pouvoir exister à l'état de vapeur qu'en présence des produits de sa décomposition, et ce qu'on appelle *vapeurs nitreuses* est un mélange des trois gaz ;

$$AzO^2 \qquad AzO^3 \qquad AzO^4.$$

L'acide azoteux est soluble dans l'eau, à laquelle il communique une teinte bleue. Chauffée, cette dissolution se décolore et du bioxyde d'azote se dégage. Cependant il faut remarquer que la solution très étendue est stable à la température ordinaire, et que même à 40° elle ne se décompose qu'avec lenteur.

C'est un oxydant énergique ; l'acide azoteux agit comme tel vis-à-vis de l'acide sulfureux (préparation industrielle de l'acide sulfurique), de l'iodure de potassium. En présence de l'amidon, l'iode mis en liberté bleuit le liquide. Mais il agit comme réducteur vis-à-vis du permanganate de potasse, de l'acide chromique. Ces réactions permettront de distinguer l'acide azoteux de l'acide azotique.

173. **Composition.** — La composition de l'acide azoteux a été déterminée par synthèse (Gay-Lussac) : 4 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène, en présence d'une solution alcaline concentrée, forment uniquement de l'azotite.

Mais elle peut être déduite de l'analyse de quelques-uns de ses sels,

de l'azotite d'argent, par exemple, que l'on peut obtenir bien cristallisé.

174. **Circonstances de la production des azotites.** — On peut les préparer par une réaction qui met nettement en évidence la composition de l'acide azoteux. On fait passer sur du bioxyde de baryum contenu dans un tube de verre que l'on chauffe avec quelques charbons, un courant rapide de bioxyde d'azote : il y a combinaison des deux matières, avec dégagement de chaleur et de lumière; tout le bioxyde d'azote est absorbé et l'on obtient ainsi de l'azotite de baryte fondu contenant un petit excès de baryte provenant du bioxyde de baryum, qui n'est ordinairement pas complètement oxydé. La formule suivante rend compte de la réaction :

$$AzO^2 + BaO^2 = BaO,AzO^3.$$

On dissout la matière ainsi obtenue dans l'eau et on y fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter la baryte libre, l'azotite de baryte reste à l'état de pureté. Il peut servir à préparer tous les autres azotites ; traité par l'azotate d'argent, par exemple, il laisse précipiter de petits cristaux d'azotite d'argent (H. Debray).

Lorsqu'on chauffe au rouge les azotates de potasse et de soude, la matière fondue dégage de l'oxygène et se transforme en azotite alcalin :

$$KO,AzO^5 = KO,AzO^3 + O^2.$$

Si l'on opère avec l'azotate de potasse, on reprend le résidu de la calcination par l'alcool pour séparer l'azotite, qui y est soluble, de l'azotate non décomposé.

L'azotite de soude est fort employé aujourd'hui dans l'industrie des matières colorantes artificielles. On peut l'obtenir par la fusion ménagée de l'azotate de soude, seul ou en présence du plomb ou du sulfite de soude (Étard). Mais le procédé le plus simple consiste à faire arriver dans une solution de soude les vapeurs nitreuses provenant de l'oxydation de l'acide arsénieux par l'acide nitrique.

ACIDE HYPOAZOTIQUE

$AzO^4 = 46$. . . . . 4 vol.

$AzO^2 = 46$

175. **Préparation.** — On peut le préparer en faisant passer à travers un tube refroidi des courants de gaz oxygène et de bioxyde d'azote

parfaitement desséchés (2 vol. de AzO^2 pour 1 vol. d'O). Mais il est plus commode d'employer le moyen suivant : on introduit dans une petite cornue en verre peu fusible de l'azotate de plomb parfaitement desséché[1], on engage le col de la cornue dans l'une des branches d'un

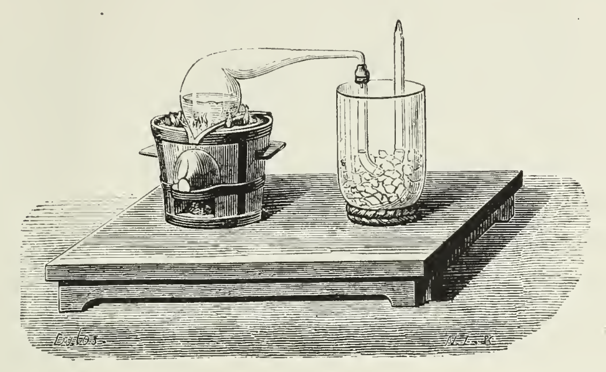


Fig. 57.

tube en U, où on le fixe à l'aide d'un caoutchouc. Le tube en U est entouré d'un mélange de glace et de sel marin (*fig.* 57). La chaleur décompose l'azotate de plomb en oxyde de plomb et en acide azotique anhydre qui ne peut exister à cette haute température ; il se décompose donc en acide hypoazotique et oxygène :

$$PbO,AzO^5 = PbO + AzO^4 + O.$$

L'acide hypoazotique se condense dans le tube refroidi, l'oxygène se dégage par la branche effilée du tube en U. On le constate en plaçant à l'extrémité de ce tube une allumette présentant quelques points en ignition, elle se rallume aussitôt.

176. **Propriétés physiques.** — Si l'on a desséché avec soin l'azotate de plomb, on obtient d'ordinaire un liquide à peine jaunâtre, dont la couleur se fonce à mesure que la température s'élève, et devient brune. A 22°, il se réduit en vapeur d'un rouge brun intense ; la densité de cette vapeur, variable avec la température, ne devient constante qu'à

[1] L'azotate de plomb est un sel anhydre, mais qui contient toujours un peu d'eau d'interposition ; il décrépite quand on le chauffe. Pour le dessécher, on devra le pulvériser finement ; on évitera ainsi les projections. On arrêtera la dessiccation, que l'on opère dans une capsule de porcelaine ou dans un petit creuset, quand il commencera à se dégager des vapeurs rutilantes.

partir de 150° environ. C'est ce que montre le tableau suivant, emprunté aux recherches de H. Sainte-Claire Deville et de M. Troost sur ce sujet :

TEMPÉRATURE.	DENSITÉ PAR RAPPORT A L'AIR.	TEMPÉRATURE.	DENSITÉ PAR RAPPORT A L'AIR.
26°,7	2,65	50°,0	1,72
35°,4	2,53	100°,1	1,62
39°,8	2,46	111°,3	1.65
49°.6	2,27	121°,5	1,62
60°.2	2,08	135°,0	1,60
70°.0	1,92	134°,0	1,58
80°,0	1,80	183°,2	1,57

L'acide hypoazotique n'est point le seul corps dont la densité de vapeurs ne devienne constante ou normale que bien loin de son point d'ébullition. Nous retrouverons le même fait pour le soufre, l'acide acétique, etc., et ce n'est qu'à partir du moment où la densité de ces vapeurs devient constante qu'elles peuvent être comparées aux gaz proprement dits.

On peut avoir l'acide hypazoatique sous forme de cristaux incolores en le refroidissant à — 9°, mais il doit être alors absolument sec. La décomposition de l'azotate de plomb, comme l'a démontré M. Péligot, permet toujours de l'obtenir solide, à la condition de n'adapter le récipient refroidi à la cornue où l'on décompose le sel qu'après avoir laissé dégager une grande partie des vapeurs nitreuses qui entraînent avec elles l'eau restée dans l'azotate, malgré la dessiccation.

C'est un produit dangereux à respirer, il est très caustique et jaunit fortement la peau en la corrodant.

177. **Propriétés chimiques.** — On a donné improprement à ce corps le nom d'acide hypoazotique, il ne joue jamais le rôle d'acide. Ainsi, en présence de la potasse, l'acide hypoazotique se dissout, en donnant naissance à de l'azotate et à de l'azotite de potasse :

$$2KO + 2AzO^4 = KO,AzO^5 + KO,AzO^3.$$

L'eau décompose l'acide hypoazotique, mais les produits qui prennent naissance dans cette circonstance dépendent de la quantité et de la température de l'eau employée. — Si l'on verse de l'acide hypoazotique dans une petite quantité d'eau froide, il se produit deux couches bien distinctes ; l'une, qui est d'un bleu intense, occupe la partie inférieure du vase, l'autre est d'un vert plus ou moins foncé. On admet que le liquide bleu est de l'acide azoteux impur (171), la couche supérieure

est formée d'acide azotique contenant en dissolution une certaine quantité d'acide hypoazotique. L'acide hypoazotique, sous l'influence de l'eau, qu'on peut considérer comme une base faible, s'est dédoublé en acide azoteux et acide azotique :

$$2AzO^4 = AzO^3 + AzO^5.$$

Si la quantité d'eau est plus considérable, la couche bleue qui s'était formée d'abord disparaît, il se dégage du bioxyde d'azote, et il ne reste plus dans le liquide que de l'acide azotique et une petite quantité d'acide azoteux (172). L'acide azoteux s'est décomposé en acide azotique et bioxyde d'azote :

$$3AzO^3 = AzO^5 + 2AzO^2,$$

de telle sorte que la réaction finale qui se produit, quand l'acide hypoazotique est en présence d'une grande quantité d'eau, est représentée par l'équation:

$$3AzO^4 = 2AzO^5 + AzO^2.$$

Toutefois, si l'eau est à 0°, elle ne décompose plus l'acide azoteux en quelque quantité qu'on l'emploie.

178. **Analyse de l'acide hypoazotique.** — On détermine la composition de ce corps en faisant passer un poids déterminé de sa vapeur sur de la tournure de cuivre contenue dans un tube de verre peu fusible que l'on chauffe au rouge. L'acide hypoazotique est décomposé en oxygène, absorbé par le cuivre, et en azote qui se dégage. On recueille cet azote, on mesure son volume, on en déduit son poids : on a le poids de l'oxygène par différence.

On trouve ainsi que l'acide hypoazotique contient :

Azote.	30,43
Oxygène.	69,57
	100,00

La composition en volumes de l'acide hypoazotique peut facilement se déduire de la considération des densités. On trouve en effet que la densité de l'acide hypoazotique (D = 1,58) est égale à la densité de l'oxygène augmentée de la demi-densité de l'azote; par conséquent, 1 volume d'acide hypoazotique contient 1 volume d'oxygène et 1/2 volume d'azote.

La formule AzO^4 correspond par conséquent à 4 volumes.

ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE

$AzO^5 = 54$, $Az^2O^5 = 108$

Le produit qui est ordinairement désigné sous le nom d'acide azotique est une combinaison de l'acide azotique AzO^5 avec de l'eau. On a vainement essayé pendant longtemps d'enlever l'eau de ce composé par l'action des corps avides d'eau; on le décomposait toujours en oxygène et en acide hypoazotique parce que l'on n'évitait pas l'échauffement qui accompagne d'ordinaire les deshydratations. Aussi, a-t-on douté pendant longtemps de la possibilité d'obtenir l'acide anhydre, que H. Sainte-Claire Deville est cependant parvenu à isoler en 1849 par une méthode détournée.

179. **Préparation de l'acide azotique anhydre.** — H. Sainte-Claire Deville faisait passer un courant de chlore sec sur de l'azotate d'argent parfaitement desséché, contenu dans un tube en U chauffé dans un bain-marie à 50° ou 60°; il se produit du chlorure d'argent, de l'oxygène et de l'acide azotique anhydre qui se condense dans une partie refroidie de l'appareil sous forme de cristaux incolores et assez volumineux, qui rappellent par leur forme extérieure les cristaux de sucre candi.

La réaction s'exprime par la formule

$$AgO,AzO^5 + Cl = AgCl + AzO^5 + O.$$

L'opération marche assez nettement pour que l'on puisse constater, comme l'indique la théorie, que le volume du chlore employé est juste double du volume de l'oxygène dégagé.

Depuis, M. Weber a pu préparer de l'acide azotique anhydre en déshydratant l'acide monohydraté par l'acide phosphorique anhydre. M. Berthelot a rendu pratique et simple cette méthode en opérant de la façon suivante :

L'acide monohydraté est refroidi par un mélange de glace et de sel, et on y ajoute, par petites portions, de l'acide phosphorique anhydre, en remuant avec une petite baguette de verre, et évitant, autant que possible, l'élévation de la température qui ne doit pas dépasser 0°. La masse s'épaissit, se durcit lorsqu'on a employé environ parties égales d'acide phosphorique et d'acide azotique. On introduit alors rapidement la matière dans une grande cornue tubulée et on distille lentement.

L'acide est condensé dans des flacons de verre bouchés à l'émeri que l'on refroidit. Ajoutons enfin qu'on peut appliquer à la préparation de l'acide azotique anhydre, le procédé général de Gerhardt consistant à faire agir sur un azotate (l'azotate d'argent) le chlorure AzO^4Cl correspondant à l'acide azotique anhydre :

$$AgO.AzO^5 + AzO^4Cl = AgCl + (AzO^5)^2.$$

180. **Propriétés.** — L'acide azotique anhydre fond à 30°, bout à 47°, se décompose à 80°; il est très-instable. Conservé dans des tubes fermés, il se décompose spontanément en acide hypoazotique et en oxygène.

L'acide azotique anhydre est un oxydant énergique. Un charbon, présentant un point en ignition, brûle avec un grand éclat dans la vapeur d'acide azotique. Le potassium et le sodium y prennent feu. Le zinc et le cadmium sont oxydés, mais l'oxydation s'arrête par suite de la formation d'une croûte solide; le magnésium, l'aluminium, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb et l'étain, l'argent ne sont pas attaqués. Quant aux matières organiques, elles sont rapidement oxydées par ce corps.

ACIDE AZOTIQUE HYDRATÉ.

Découvert par Raymond Lulle (1225), qui l'obtint en distillant un mélange d'argile et de nitre (azotate de potasse). En 1784, Cavendish fit connaître la nature des éléments qui le constituent.

Analysé depuis par Davy et par Gay-Lussac.

181. **Préparation.** — On l'obtient dans les laboratoires en décomposant, à l'aide de la chaleur, l'azotate de potasse par l'acide sulfurique. L'acide azotique hydraté, plus volatil que l'acide sulfurique, est chassé par lui; il reste dans la cornue du bisulfate de potasse :

$$S^2O^6,H^2O^2 + KO,AzO^5 = AzO^5,HO + KO,HO,S^2O^6.$$

On introduit dans une cornue de verre de 1/2 litre de capacité 100 grammes d'azotate de potasse et 100 grammes d'acide sulfurique du commerce. On fait arriver ce dernier dans la panse de la cornue à l'aide d'un long tube à entonnoir (*fig.* 58); on évite ainsi de mouiller les parois du col de la cornue d'acide sulfurique qui se mêlerait à l'acide azotique distillé. On fait pénétrer ensuite le col de la cornue dans un ballon refroidi (*fig.* 59). On chauffe la cornue sur un fourneau à main.

La matière fond, et l'on voit bientôt apparaître des vapeurs rutilantes qui disparaissent pendant la plus grande partie de l'opération ; il se produit alors des vapeurs blanches d'acide azotique qui viennent se condenser dans le ballon ; à la fin de l'opération, les vapeurs rouges remplissent de nouveau la cornue, et la matière liquide qui y est contenue se boursoufle. Il faut alors arrêter l'opération, qui est terminée.

Au commencement de l'expérience, la quantité d'azotate de potasse décomposée par l'acide sulfurique est petite par rapport au poids de cet acide, qui peut alors s'emparer de l'eau de l'acide azotique, et le décomposer en oxygène et acide hypoazotique. Mais bientôt le mélange devient plus intime, l'azotate et l'acide ne forment plus qu'une masse liquide dans laquelle presque tout l'acide se combine avec la potasse, en perdant une partie de son eau, qui se porte sur l'acide azotique mis

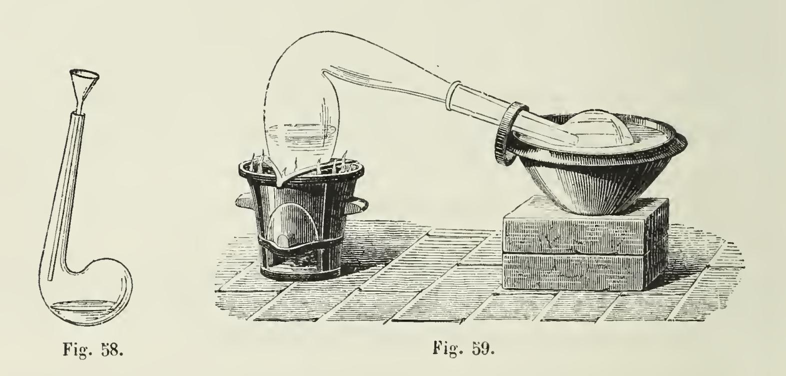


Fig. 58. Fig. 59.

en liberté. A partir de ce moment, il distille donc de l'acide azotique hydraté ; à la fin de l'opération, la décomposition des dernières portions de l'azotate ne se fait plus qu'à une température suffisante pour maintenir à l'état de fusion le bisulfate de potasse formé ; à cette température, l'acide azotique mis en liberté se décompose partiellement en eau, oxygène et acide hypoazotique. On comprend ainsi la production des vapeurs rutilantes au commencement ou à la fin de l'opération. Si cette explication est vraie, en employant de l'acide sulfurique étendu au lieu d'acide concentré, on n'obtiendra pas de vapeurs rutilantes. C'est ce que l'expérience démontre.

Si l'on n'employait que 2 équivalents d'acide sulfurique pour 2 équivalents d'azotate de potasse, on ne décomposerait d'abord que la moitié de ce sel, et il se produirait toujours du bisulfate de potasse. En chauffant le mélange à une température suffisamment élevée, le bisulfate se-

rait décomposé en sulfate neutre et en acide sulfurique. Celui-ci réagirait alors sur la moitié restante de l'azotate de potasse ; mais l'acide azotique mis en liberté serait décomposé à cette température en acide hypoazotique et en oxygène.

182. **Acide azotique monohydraté.** — L'acide ainsi obtenu est de l'acide monohydraté. C'est un liquide généralement coloré en jaune par les vapeurs d'acide hypoazotique qu'il contient, mais incolore lorsqu'il est pur. Il a d'ordinaire l'odeur des vapeurs nitreuses. Sa densité est 1,52 ; il bout à 86°, se solidifie à —50°. Cet acide est très corrosif, il ronge vivement la peau en la colorant en jaune. Aussi est-ce un poison très violent.

On ne peut le conserver qu'à l'abri de la lumière, qui le décompose en acide hypoazotique, oxygène et eau. Une chaleur même modérée produit aussi cet effet. Ainsi, quand on distille l'acide azotique concentré, il commence à bouillir vers 86° ; mais à cette température, il se produit déjà des vapeurs rutilantes, il se dégage alors de l'oxygène, tandis que l'eau provenant de l'acide décomposé se combine avec l'acide restant et en élève peu à peu le point d'ébullition. On peut, en recommençant plusieurs fois la distillation, reproduire les mêmes phénomènes jusqu'au moment où un thermomètre plongé dans l'acide bouillant marque 123°. A partir de ce point, l'ébullition n'altère plus le liquide, il distille sous la pression ordinaire avec une composition toujours constante[1] exprimée par la formule $AzO^5,4HO$.

Ce même hydrate prend encore naissance quand on distille de l'acide azotique très étendu ; le thermomètre, qui marque d'abord une température d'autant plus voisine de 100° que l'acide contient plus d'eau, monte peu à peu jusqu'à 123°, où il se fixe. C'est qu'en effet il distille d'abord de l'eau plus ou moins chargée d'acide azotique jusqu'à cette température où le liquide est devenu un hydrate acide à 4 équivalents d'eau ; sa densité est alors 1,42.

On doit donc admettre l'existence de deux hydrates bien définis de l'acide azotique ; le premier, AzO^5,HO, contient 14 pour 100 d'eau ; le second, $AzO^5,4HO$, en renferme 40 pour 100.

[1] En réalité la composition de l'acide varie un peu avec la pression sous laquelle on le distille. Cela tient à ce que cet hydrate se dissocie sensiblement à la température d'ébullition. Sous de fortes pressions, au-dessus par conséquent de 123°, la dissociation est notable, il distille un mélange contenant un peu plus de 4 équivalents d'eau, il se dégage en outre une quantité correspondante d'oxygène et d'acide hypoazotique.

Les formules atomiques de ces deux hydrates sont :

$$AzO^3H$$
$$2(AzO^3H),3H^2O.$$

183. **Action de l'acide azotique sur les métalloïdes.** — Tous les métalloïdes, l'oxygène, le chlore, le brome et l'azote exceptés, sont attaqués par l'acide azotique, qui les transforme en oxydes. Nous n'étudierons ici que son action sur l'hydrogène ; pour les autres métalloïdes, elle sera indiquée dans l'histoire de chacun d'eux.

184. **Action de l'hydrogène.**— L'hydrogène décompose l'acide azotique à l'aide de la chaleur, comme tous les composés oxygénés de l'azote, en donnant naissance à de la vapeur d'eau et à de l'azote.

Mais ces mêmes corps, sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée, produisent de l'eau et de l'ammoniaque. La formule de la réaction est la suivante :

$$AzO^5,HO + 8H = AzH^3 + 6HO.$$

Comme cette réaction se produit également avec l'acide hypoazotique ou le bioxyde d'azote, nous décrirons l'appareil que l'on emploie pour faire l'expérience avec ce dernier gaz (*fig.* 60).

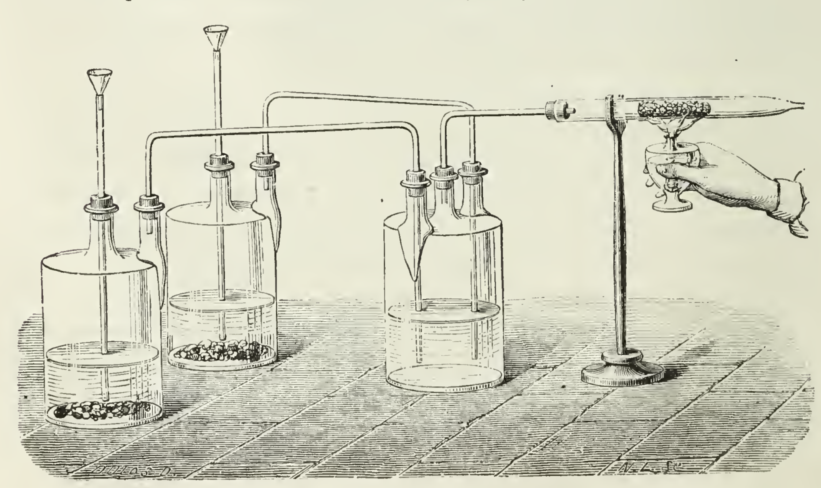


Fig. 60

On produit de l'hydrogène et du bioxyde d'azote dans deux flacons tubulés, munis chacun d'un tube abducteur qui se rend dans un troi-

sième flacon à trois tubulures où il plonge dans l'eau. La tubulure médiane de ce troisième flacon est aussi munie d'un tube abducteur qui conduit le mélange des gaz dans un tube de verre assez large et effilé à son extrémité, contenant la mousse de platine. Le dégagement de l'hydrogène doit être deux ou trois fois aussi rapide que celui du bioxyde d'azote ; on peut en juger approximativement par le nombre de bulles qui se dégagent dans le même temps dans le flacon à trois tubulures par chaque tube abducteur; si cette proportion est gardée, on voit alors la mousse de platine s'échauffer d'elle-même, et l'on peut constater à l'extrémité effilée du tube le dégagement d'ammoniaque à l'aide d'un papier de tournesol rougi par un acide qui reprend sa couleur bleue. Si la proportion d'hydrogène était plus considérable, la mousse de platine pourrait ne pas s'échauffer d'elle-même. On approcherait alors doucement une lampe à alcool dont la chaleur déterminerait la réaction.

La formule suivante rend compte de cette transformation :

$$AzO^2 + 5H = AzH^3 + 2HO.$$

185. **Action de l'acide azotique sur les métaux.** — L'acide azotique peut oxyder tous les métaux ordinaires, l'or et le platine exceptés; comme le degré de concentration de l'acide influe non seulement sur son action, mais même sur la nature des produits qui peuvent prendre naissance, il convient d'examiner les divers cas qui peuvent se présenter.

1° *Acide monohydraté.* — Il agit à peine sur les métaux, excepté sur ceux qui sont éminemment oxydables, comme le potassium et le sodium. Il se produit dans cette circonstance de l'azotate de potasse ou de soude, et de l'azote est mis en liberté. Cette expérience n'est pas sans danger; elle peut être accompagnée d'une explosion. Le zinc produit également une décomposition très vive.

On comprendra le peu d'action que l'acide très concentré exerce sur les métaux, si l'on remarque que la plupart des azotates sont insolubles dans l'acide concentré.

L'acide azotique monohydraté produit sur le fer et sur ses analogues, nickel et cobalt, un phénomène très curieux, dont la découverte est due à Schœnbein. Non seulement il ne l'attaque pas, mais il le rend inattaquable par l'acide étendu, qui d'ordinaire agit sur lui avec la plus grande énergie. On dit alors que le fer est devenu *passif*, mais on peut lui faire perdre cette passivité en frottant sa surface ou en le tou-

chant, dans l'acide étendu, avec une tige de cuivre, qui tend à produire une pile dans laquelle le fer est le pôle négatif[1]; aussitôt que l'action a commencé, elle continue sans l'intervention de la lame de cuivre.

2° *Acide ordinaire.* — Pour dissoudre les métaux usuels, on se sert d'acide du commerce ($AzO^5,4HO$) étendu de son volume d'eau. L'argent, le mercure, le cuivre, lui enlèvent 3 équivalents d'oxygène, et se transforment en oxydes qui se combinent à l'acide non décomposé. Les formules suivantes rendent compte de ces réactions :

$$3Cu + 4AzO^5 + Aq = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2 + Aq,$$
$$3Ag + 4AzO^5 + Aq = 3(AgO,AzO^5) + AzO^2 + Aq,$$
$$3Hg + 4AzO^5 + Aq = 3(HgO,AzO^5) + AzO^2 + Aq.$$

Si la température s'élevait, le cuivre pourrait même désoxyder plus complètement l'acide azotique et donner du protoxyde d'azote et même de l'azote qui se mélangeraient au bioxyde; c'est ce qui arrive d'ordinaire (166). Avec des métaux plus oxydables, comme le fer et le zinc, on obtient même ainsi du protoxyde d'azote presque pur.

La réaction suivante rend compte de la production de ce gaz :

$$4Zn + 5AzO^5 + Aq = 4(ZnO,AzO^5) + AzO + Aq.$$

L'étain et l'antimoine, soumis à l'action de l'acide azotique, ne donnent pas d'azotates, mais les produits résultant de leur oxydation sont des acides (l'acide métastannique et l'acide antimonique) qui se déposent sous forme de poudre blanche. Il se dégage encore du bioxyde d'azote dans ces circonstances.

3° *Acide azotique très étendu.* — Le cuivre, l'argent ne sont plus attaqués par l'acide azotique très étendu, mais les métaux qui décomposent l'eau sous l'influence des acides étendus, comme le zinc, sont encore attaqués. Toutefois, il ne se dégage jamais d'hydrogène, il se produit de l'azotate d'ammoniaque, et il se dégage du protoxyde d'azote et de l'azote. On peut même, en opérant sur un acide convenablement dilué (12 à 15° de Baumé), arriver à dissoudre l'étain sans dégagement sensible de gaz.

[1] Le phénomène de la *passivité* semble dû à la production, dans l'acide concentré, d'une couche mince d'un oxyde insoluble de fer (Fe^3O^4 probablement) à la surface du métal. Si l'on enlève mécaniquement, ou tout autrement, cette couche, l'action des acides étendus se produit. C'est ce qui arrive quand on relie le fer à un fil de cuivre dans l'acide azotique étendu. Le cuivre s'attaque d'abord et la couche d'oxyde se réduit; on voit aussitôt l'attaque du cuivre cesser et celle du fer commencer.

Il sera facile maintenant de prévoir à l'avance ce qui arriverait dans des cas intermédiaires entre ceux que nous avons examinés. Il est évident que les divers phénomènes qui se produisent séparément dans l'un et dans l'autre cas pourront avoir lieu simultanément.

L'acide azotique mélangé d'acide sulfurique étendu se comporte comme s'il était seul vis-à-vis du zinc et du fer. Ainsi, lorsqu'on verse dans un appareil à hydrogène en activité quelques gouttes d'acide azotique, le dégagement est ralenti et l'acide azotique transformé en ammoniaque, en protoxyde d'azote et même en azote ; l'ammoniaque reste combinée à l'acide sulfurique, le protoxyde d'azote se dissout en partie dans le liquide, l'autre partie se dégage avec l'azote et l'hydrogène. Ce dernier corps continuant à se former, déplace peu à peu le protoxyde d'azote dissous et finalement il ne reste plus que l'ammoniaque à l'état de sulfate.

186. **Action du bioxyde d'azote sur l'acide azotique.** — Si l'on fait passer du bioxyde d'azote dans un appareil de Woolf dont les flacons contiennent de l'acide azotique à divers degrés de concentration, le premier de l'acide de densité 1,15, le second de l'acide à 1,32, le troisième de l'acide à 1,42, et le quatrième de l'acide monohydraté, on verra que le premier en absorbe à peine et reste blanc, le second en absorbera davantage et deviendra vert, le troisième encore plus, et prendra une couleur jaune; enfin, le quatrième en absorbera une très grande quantité et deviendra brun foncé (fig. 61). Si l'on chauffe chacun de ces acides, on constatera, qu'à l'exception du premier, tous laissent dégager d'autant plus d'acide hypoazotique qu'ils ont absorbé davantage de bioxyde d'azote, et donnent comme résidu un acide azotique plus dilué. On peut donc admettre que l'action réciproque du bioxyde d'azote et de l'acide azotique suffisamment concentré donne de l'acide hypoazotique qui reste en dissolution dans l'acide restant, et lui donne la couleur brune ou jaune que possèdent le quatrième et le troisième flacon. On a en effet :

$$2AzO^5 + AzO^2 = 3AzO^4.$$

Seulement, si la quantité d'eau contenue dans l'acide est suffisante pour décomposer une partie de l'acide hypoazotique, il se produira de l'acide azoteux dont la teinte bleue, mélangée avec plus ou moins de jaune, donnera la coloration verte du deuxième flaçon : en ajoutant dans ce flacon un peu d'eau, on aurait une coloration bleue assez pure, qui

disparaîtrait par une nouvelle addition d'eau, en même temps qu'il se dégagerait du bioxyde d'azote, parce que l'acide azoteux lui-même

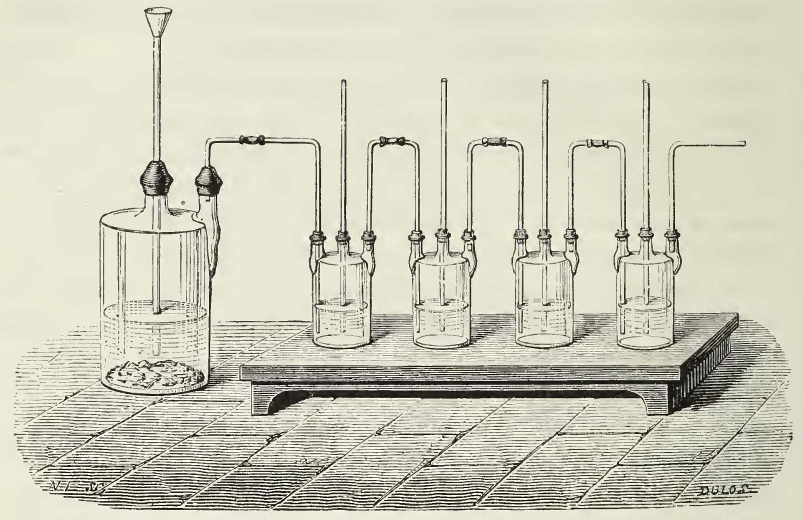


Fig. 61.

serait décomposé en acide azotique et bioxyde d'azote (177) : c'est ce qui explique pourquoi le premier flacon reste incolore.

187. **Composition de l'acide azotique.** — Cavendish fit connaître le premier la composition de cet acide (1784). Il fit passer une série d'étincelles électriques à travers un mélange de 5 volumes d'azote et de 7 d'oxygène en contact avec de l'eau de chaux (fig. 62). Chaque étincelle diminuait le volume du mélange, qui disparut presque totalement.

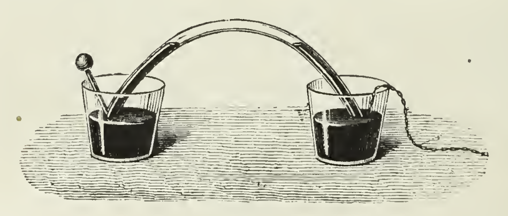


Fig. 62.

On obtint alors de l'azotate de chaux. La potasse donnait un résultat analogue, mais d'une manière plus rapide. Cette expérience capitale donne la composition de l'acide azotique d'une manière assez approchée ; mais cette composition ne fut connue d'une manière définitive qu'en 1816, à la suite de l'expérience suivante de Gay-Lussac. On in-

troduit 100 parties de bioxyde d'azote et 120 d'oxygène dans un tube très étroit sur la cuve à eau. On abandonne l'expérience à elle-même. Au bout de quelques minutes, on constate une absorption de 175 parties. Les 45 parties qui restent sont de l'oxygène parfaitement pur [1]. L'eau est devenue fortement acide, et elle contient de l'acide azotique également pur. Il résulte de cette expérience que l'acide azotique, indépendamment de l'eau qu'il renferme, est formé de 2 volumes d'azote et de 5 volumes d'oxygène; on en déduirait facilement la composition en poids, s'il n'était plus exact de l'obtenir en analysant l'azotate d'argent.

188. **Détermination de la quantité d'eau.** — On détermine la quantité d'eau contenue dans un acide azotique quelconque, en combinant cet acide avec un excès d'une base, comme l'oxyde de plomb, donnant un sel anhydre. On évapore doucement dans une capsule de porcelaine ou dans un ballon taré, en ayant soin de ne pas trop chauffer, afin de ne pas décomposer l'azotate de plomb. L'augmentation de poids de l'oxyde donne le poids de l'acide anhydre, l'eau est dosée par différence. Cette méthode peut également s'appliquer aux acides sulfurique et phosphorique; mais, pour ces derniers, l'emploi de la chaux est préférable et permet d'opérer dans des vases de platine.

189. **Préparation industrielle de l'acide azotique.** — On introduit, dans une chaudière en fonte (fig. 63), 250 kilogrammes d'azotate

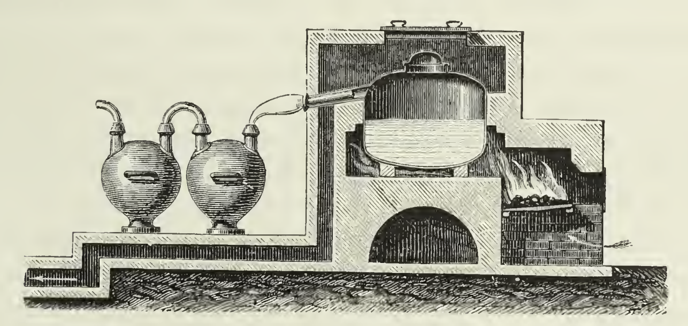


Fig. 63.

de soude et 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° de l'aréomètre de Baumé. On la ferme à l'aide d'un obturateur luté avec un mélange

[1] Cette expérience ne réussit qu'à la condition que l'oxygène soit en excès ; on prouve qu'il ne s'est pas formé de vapeurs nitreuses, en montrant que l'acide obtenu ne décolore pas la dissolution rouge d'hypermanganate de potasse.

d'argile et de plâtre, et, au moyen d'un large couvercle en fonte, on enferme la chaudière tout entière dans le fourneau. Elle porte une large tubulure en fonte, protégée intérieurement contre l'action des vapeurs acides par un tube en grès, à l'extrémité duquel on adapte une allonge en verre qui s'engage dans la tubulure d'une grande bouteille en grès de 200 à 250 litres de capacité. Cette bouteille est, d'ailleurs, mise en communication, par des tubes en grès, avec d'autres bouteilles semblables. Les jointures de cet appareil étant bien lutées, on chauffe la chaudière en faisant circuler tout autour les gaz de la combustion, qui se rendent ensuite dans une cheminée souterraine.

La formule de la réaction est la suivante :

$$S^2O^6,H^2O^2 + NaO,AzO^5 = NaO,HO,S^2O^6 + AzO^5,HO.$$

L'azotate de soude est préféré industriellement à l'azotate de potasse, à raison de son prix moins élevé et de son équivalent plus léger. Il faut en effet 101 kilogrammes d'azotate de potasse et 100 kilogrammes environ d'acide sulfurique concentré pour donner une quantité d'acide contenant 54 kilogrammes d'acide anhydre ; 81 kilogrammes d'azotate de soude et 100 kilogrammes d'acide sulfurique donnent la même quantité d'acide azotique.

190. **Purification de l'acide azotique du commerce.** — L'acide azotique du commerce contient toujours un peu d'acide chlorhydrique provenant des chlorures qui accompagnent l'azotate employé. Il renferme également un peu d'acide sulfurique entraîné pendant la distillation, et enfin des vapeurs nitreuses qui lui donnent son odeur et sa couleur jaunâtre. On le purifie en le distillant après y avoir ajouté assez d'azotate d'argent pour précipiter le chlore à l'état de chlorure d'argent, et d'azotate de baryte pour précipiter l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Il ne contient plus alors que des vapeurs nitreuses, qui ne nuisent jamais quand l'acide doit être employé à produire un phénomène d'oxydation, mais que l'on pourrait enlever en ajoutant à l'acide un peu de bichromate de potasse, qui oxyde les vapeurs nitreuses. Il ne reste plus qu'à distiller pour obtenir un produit parfaitement pur.

191. **Circonstances dans lesquelles se produit l'acide azotique.** — Nous avons cité (187) l'expérience de Cavendish, relative à la synthèse de l'acide azotique sous l'influence de l'étincelle électrique. On peut obtenir la combinaison de l'azote et de l'oxygène par le pas-

sage d'une seule étincelle en ajoutant au mélange des deux gaz le double de leur volume du mélange d'hydrogène et d'oxygène obtenu dans la décomposition de l'eau par la pile. La présence de l'eau est nécessaire dans ces expériences. Si l'on faisait passer l'étincelle à forte tension à travers un mélange d'oxygène et d'azote secs, il ne se produirait que de l'acide hypoazotique ; si les gaz sont en présence d'une quantité d'eau suffisante, il se produira nécessairement de l'acide azotique, puisque l'acide hypoazotique est décomposé par ce liquide en acide azotique et bioxyde d'azote, qu'un excès d'oxygène transforme de nouveau en acide hypoazotique.

H. Davy arriva aux mêmes résultats en plaçant dans le mélange d'azote et d'oxygène une spirale de platine qu'il faisait rougir par le passage d'un courant électrique. Avec des gaz secs, il se produisait de l'acide hypoazotique, et de l'acide azotique, quand ils étaient humides.

La combustion de l'hydrogène dans l'oxygène donne de l'acide azotique, si les gaz ne sont pas dépouillés d'azote. Ce fait a été observé pour la première fois par Cavendish. Lavoisier et Laplace produisirent avec de l'hydrogène ordinaire et de l'oxygène qui contenait 1/8 d'azote, environ 200 grammes d'eau, d'où ils purent extraire, en la saturant par la potasse, 3 grammes d'azotate de potasse. D'après Berzelius, en faisant brûler par petites portions dans l'oxygène un mélange de 14 parties d'hydrogène et de 1 partie d'azote, on transforme la totalité de ce gaz en acide azotique.

M. Cloez, qui a étudié d'une manière spéciale les circonstances de la production de l'acide azotique, pense que ce corps peut prendre naissance toutes les fois qu'un phénomène d'oxydation s'opère dans l'air en présence de l'eau ou des bases. M. Schœnbein admet qu'il se produit d'abord de l'azotite d'ammoniaque facilement transformable en azotate.

192. **État naturel.** — Il existe parfois dans l'atmosphère des produits oxygénés de l'azote (vapeurs nitreuses), dont on peut constater la présence en faisant passer 15 à 20 mètres cubes d'air dans une dissolution de carbonate de potasse qu'on transforme ainsi en azotate de potasse (Cloez). Les pluies d'orage contiennent toujours un peu d'azotate d'ammoniaque, formé sans doute aux dépens des éléments de l'air et avec le concours de l'électricité atmosphérique, de l'eau et du carbonate d'ammoniaque contenu dans l'atmosphère. On le trouve enfin dans la nature à l'état d'azotates de potasse, de soude, de chaux et de magnésie. La source la plus abondante d'acide nitrique et de nitrate est

la transformation de l'azote des matières organiques en putréfaction sous l'influence d'un ferment spécial, le *ferment nitrique*, qui sert d'intermédiaire pour fixer l'oxygène atmosphérique (Schlœsing). C'est un point sur lequel on reviendra à propos de l'étude des nitrates alcalins et de la nitrification.

193. **Usages.** — Les usages de l'acide azotique sont nombreux ; on en consomme en effet de 4 à 5 millions de kilogrammes chaque année, en France. Il sert dans la fabrication de l'acide sulfurique, de l'acide arsénique, de l'acide oxalique, à dissoudre les métaux dans les gravures sur cuivre et sur acier, dans la fabrication de la poudre-coton, de la nitro-glycérine, de la nitro-benzine, de l'acide picrique, etc.

ACIDE PERAZOTIQUE

AzO^6 — $Az\Theta^3$

Découvert par MM. Hautefeuille et Chappuis (1881).

194. **Formation et principales propriétés.** — On a vu que l'effluve à fortes tensions transformait partiellement en acide hypoazotique un mélange d'oxygène et d'azote.

En soumettant à l'action des effluves à faibles tensions un mélange d'oxygène et d'azote, MM. Hautefeuille et Chappuis ont constaté qu'il restait incolore, mais en interposant entre un bec de gaz et un spectroscope un tube de 2 mètres de longueur que traversaient les gaz sortant de l'appareil à effluves, ils ont observé des raies d'absorption distinctes de celles de l'ozone et qui ne pouvaient être confondues d'ailleurs avec celles de l'acide hypoazotique ou de l'acide azoteux. Le bioxyde d'azote et l'acide azotique anhydre n'ayant pas de spectre d'absorption, le spectre observé ne pouvait appartenir qu'à un nouveau composé oxygéné de l'azote.

L'eau, dans laquelle on fait barboter les gaz au sortir de l'appareil à effluves, devient acide. Abandonné à lui-même, l'acide nouveau est lentement décomposé en acide azotique et oxygène, puis en acide hypoazotique et oxygène. La chaleur le transforme rapidement en un mélange d'acide hypoazotique et d'oxygène.

On a donc affaire à un composé plus oxygéné que l'acide azotique : l'acide *perazotique* ou *pernitrique*.

Antérieurement à ces expériences, M. Berthelot avait constaté que l'acide hypoazotique soumis à l'action de l'effluve en présence de l'oxygène devenait incolore et que le gaz, abandonné à lui-même, re-

prenait peu à peu, après quelques heures, la couleur orangée de l'acide hypoazotique ; ces faits indiquaient l'existence d'un nouveau composé oxygéné de l'azote plus oxygéné que l'acide hypoazotique. Répétant cette expérience, MM. Hautefeuille et Chappuis ont observé au spectroscope que l'acide hypazotique s'était en effet transformé partiellement en acide pernitrique.

La formation d'acide pernitrique par l'effluve est limitée. En opérant sur des mélanges contenant de 4 à 8 volumes d'oxygène pour 2 volumes d'azote, à 15° et à $0^{m},600$ de pression, le poids d'acide formé est d'environ 30 pour 100. — Un abaissement de température, favorise la réaction. En refroidissant à — 23° (évaporation du chlorure de méthyle) un mélange d'azote et d'oxygène chargé de vapeurs d'acide pernitrique, on a obtenu quelques cristaux très volatils.

L'acide pernitrique est décomposé par l'eau qui se charge d'acide nitrique et le spectre d'absorption caractéristique disparaît dès qu'on introduit dans l'appareil à effluves des gaz humides. Cependant si l'on opère avec des gaz saturés d'humidité et surtout dans un courant de vapeur d'eau de façon à laver constamment l'appareil à effluves maintenu à 100°, on recueille de notables quantités d'acide nitrique. Il se produit donc de l'acide pernitrique qui est détruit au fur et à mesure qu'il se forme; l'acide azotique ne peut en effet provenir de la décomposition de l'acide hypoazotique par l'eau, puisque l'acide hypoazotique ne se produit que par le passage de l'étincelle à forte tension. Ce fait présente une grande importance au point de vue de l'origine de l'acide nitrique dans l'atmosphère et de la formation des nitrates.

195. **Composition.** — Les cristaux d'acide pernitrique ont été obtenus en trop petite quantité, et de plus ils sont trop volatils pour qu'ils aient pu être analysés.

Pour déterminer la composition du nouvel acide, on a absorbé sa vapeur par l'acide sulfurique et de la composition du gaz résidu, comparé au mélange soumis à l'action de l'effluve, on a pu déduire assez exactement le rapport des volumes d'azote et d'oxygène : 2 volumes d'azote et 6 volumes d'oxygène. La formule est donc :

$$AzO^6.$$

L'équivalent en volume, déduit de la contraction du mélange gazeux, est peu différent de 4.

AMMONIAQUE

$AzH^3 = 17. \ldots . \ 4^{vol}.$

L'ammoniaque était connue des anciens chimistes sous le nom qu'elle porte encore aujourd'hui. Jusqu'à Black, elle fut confondue avec le carbonate d'ammoniaque, mais c'est à Berthollet que nous devons la connaissance de la véritable composition de ce corps (1785).

196. **Préparation.** — On pulvérise séparément 50 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque et 50 grammes de chaux vive; on les mélange ensemble, et l'on introduit le mélange dans un petit ballon de verre que l'on remplit aux trois quarts et que l'on achève de remplir avec de petits morceaux de chaux vive. Le col du ballon est muni d'un tube abducteur qui plonge dans la cuve à mercure (*fig.* 64). On chauffe le mélange avec un fourneau à main, et il se dégage d'abord de l'air, puis de l'ammoniaque. On recueille d'abord, de temps en temps, le gaz dans une éprouvette dans laquelle on peut introduire un peu d'eau, qui doit l'absorber complètement, quand il est pur. On peut obtenir

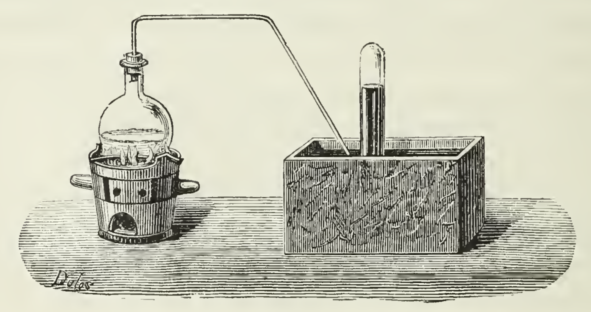


Fig. 64.

avec le poids de sel ammoniacal indiqué jusqu'à 20 litres de gaz ammoniac.

Quelques auteurs ont supposé qu'il était utile de mettre un excès de chaux pour déterminer la formation d'un oxychlorure de calcium (CaCl,CaO) qui n'absorbe pas l'ammoniaque; mais il résulte d'expériences comparatives faites par M. Isambert que la vitesse du dégagement, à une température donnée, est exactement la même, si l'on mélange intimement 1 ou 2 équivalents de chaux avec 1 seul équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque.

La théorie de la réaction est la suivante : La chaux s'empare de l'acide chlorhydrique et forme avec lui du chlorure de calcium et de l'eau que l'excès de chaux vive absorbe pour former un hydrate qui ne

se décompose qu'au rouge. Le gaz ammoniac résultant de cette réaction n'est pas mis en liberté, parce qu'il se combine avec le chlorure de calcium. A la vérité, ce chlorure ammoniacal a déjà une tension de dissociation appréciable à la température ordinaire, mais il fau que cette tension dépasse 760mm pour que le gaz se dégage librement du ballon où s'opère la réaction. C'est pour cela qu'il faut chauffer légèrement l'appareil.

La formule qui représente la préparation de l'ammoniaque est donc :

$$AzH^3,HCl + 2CaO = AzH^3 + CaCl + CaO,HO.$$

197. **Propriétés physiques..**—Le gaz ammoniac a une odeur vive et piquante qui provoque le larmoiement ; sa saveur est âcre et urineuse. Sa densité est représentée par le nombre 0,591 ; 1 litre d'ammoniaque pèse donc 0gr,768. Il est éminemment soluble dans l'eau, qui en absorbe plus de 1000 fois son propre volume à 0° (13) ; on liquéfie facilement l'ammoniaque en faisant arriver ce gaz dans un tube refroidi à —40° ; la force élastique de l'ammoniaque liquide à cette température est, en effet, un peu inférieure à la pression ordinaire de l'atmosphère[1]. Dans les cours on se sert ordinairement de la méthode de Faraday, qui consiste à décomposer dans un tube suffisamment résistant un composé pouvant fournir de grandes quantités de gaz ammoniac sec.

On fait d'abord passer du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent bien desséché, à la température de 0°; ce corps[2] absorbe plus de 300 fois son volume de gaz et donne une combinaison résultant de l'union de 1 équivalent de chlorure d'argent et de 3 d'ammoniaque ($AgCl + 3AzH^3$).

On introduit ce composé dans un tube de verre recourbé, que l'on ferme ensuite à la lampe (*fig.* 65). On plonge dans de l'eau chaude

[1] On produit un froid de 40° avec le mélange réfrigérant de chlorure de calcium hydraté et de neige, mais il est bien plus facile d'utiliser le froid considérable produit par l'évaporation de l'acide sulfureux liquide.

[2] Il existe deux composés du chlorure d'argent et d'ammoniaque. En faisant passer de l'ammoniaque sur du chlorure d'argent, on obtient le composé le plus riche en ammoniaque ($AgCl. 3AzH^3$), si la température ne dépasse pas 20°, parce que la tension de dissociation de ce composé est encore inférieure à 760mm à cette température. A 25° cette tension étant de 950mm, le même composé se détruirait dans une atmosphère d'ammoniaque maintenue à 760mm, aussi ne peut-on obtenir dans ces conditions que le composé ($2AgCl. 3AzH^3$). A la température de 68°, la tension de dissociation de ce dernier corps étant de 757mm, on l'obtiendrait encore en maintenant le chlorure d'argent dans une atmosphère d'ammoniaque à 760mm, mais au-dessus de cette température, à 70°,5, par exemple, où sa tension est de 846mm, il se décomposerait même dans cette atmosphère d'ammoniaque.

la branche du tube contenant le chlorure, et l'on refroidit l'autre branche avec de la glace. On y voit bientôt se condenser un liquide incolore, transparent, qui est l'ammoniaque liquide ; si on laisse l'appareil se refroidir, la combinaison de chlorure d'argent ammoniacal se reproduit. L'explication de ces phénomènes est la suivante : La tension de l'ammoniaque liquide à 0° est de 4 atmosphères 1/2 ; par conséquent, si l'on chauffe le chlorure ammoniacal à une température telle que sa tension de dissociation soit supérieure à 4 atmosphères 1/2, la décomposition a lieu parce que le gaz dégagé, soumis dans la partie froide à une pression supérieure à sa tension maximum à 0°, se liquéfie au fur et à mesure qu'il se dégage.

Toutefois la décomposition du chlorure d'argent ammoniacal n'est complète que si le composé ($2AgCl,3AzH^3$), qui prend d'abord naissance dans la décomposition du chlorure ammoniacal ($AgCl,3AzH^3$) a lui-même, à cette température, une tension de dissociation un peu supérieure à 4 atmosphères 1/2. Ainsi, si la branche du tube que l'on refroidit est à la température de 0°, il suffit de chauffer un peu au-dessus de 40° la branche qui contient le chlorure ammoniacal ($AgCl,3AzH^3$) pour que la liquéfaction ait lieu, parce qu'à 40° la tension de dissociation de ce composé est supérieure à 4 1/2 atm.; mais alors la décomposition du chlorure ammoniacal n'est pas complète : il reste nécessairement dans la branche chauffée le composé $2AgCl, 3AzH^3$, puisqu'à cette même température de 40° la tension de dissociation de ce composé ne dépasse pas 200mm. La matière n'entre pas en fusion dans cette expérience.

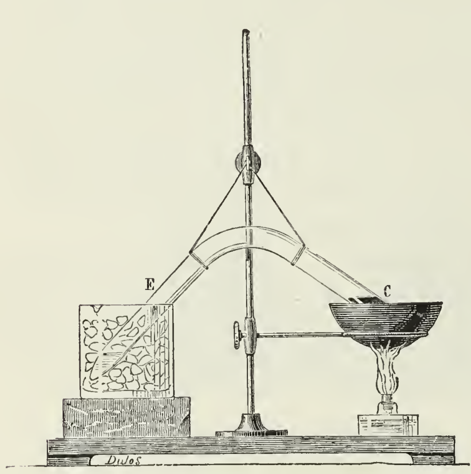


Fig. 65

On peut néanmoins décomposer ce chlorure dans le tube fermé, en élevant davantage la température. Ainsi M. Isambert, en chauffant à 103°, la branche froide du tube étant à la température de 13°,8, a obtenu la liquéfaction de l'ammmoniaque avec le composé $2AgCl,3AzH^3$;

parce que la tension de dissociation de ce dernier à 103°, qui est égale à 4880^{mm}, est un peu supérieure à la tension de vapeurs de l'ammoniaque

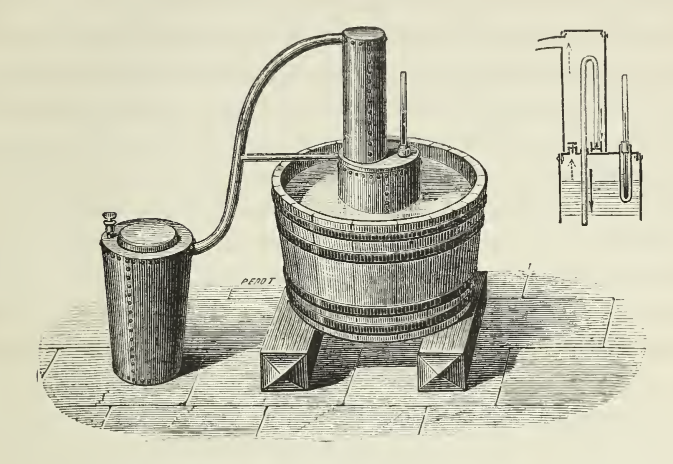


Fig. 66.

liquide à 13°,8. Dans cette expérience le chlorure d'argent fond et la masse refroidie étant très compacte, n'absorbe plus l'ammoniaque qu'avec un extrême lenteur.

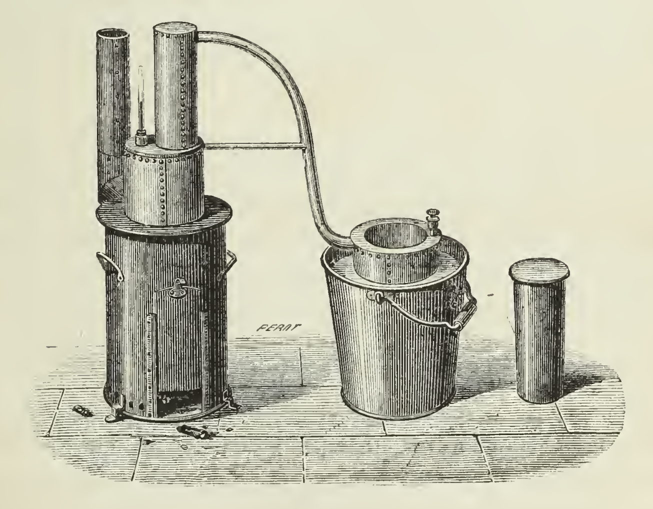


Fig. 67.

L'ammoniaque est un liquide incolore, très mobile et très réfringent; sa densité est égale à 0,73 à 0°; elle bout à —34° sous la pression atmo-

sphérique ; sa tension, 4 atmosphères 44 à 0°, devient égale à 7 atmosphères à 15°. On solidifie facilement l'ammoniaque en l'évaporant rapidement sous le récipient de la machine pneumatique ou mieux en plongeant le tube contenant le liquide dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. On obtient ainsi une substance incolore, transparente et cristalline dont l'odeur est assez faible et qui fond à — 75°.

La faible odeur exhalée par l'ammoniaque solide tient à ce qu'il faut une quantité très considérable de chaleur pour faire passer ce corps de l'état solide à l'état liquide et de l'état liquide à l'état de vapeurs ; si donc l'ammoniaque solide est contenue dans un vase à parois peu conductrices et à l'abri de tout rayonnement intense de chaleur, elle ne s'évaporera qu'avec beaucoup de lenteur.

Inversement, l'ammoniaque en se vaporisant doit produire un froid considérable. M. Carré a utilisé cette propriété dans la construction d'appareils destinés à produire facilement la glace. Dans ces appareils (*fig.* 66-67), le générateur d'ammoniaque est une chaudière contenant une solution concentrée d'ammoniaque dont on élève la température vers 140° : le gaz qui s'en dégage se condense dans un réservoir annulaire bien fermé, que l'on refroidit autant que possible. La liquéfaction terminée, on enlève le feu et l'on plonge la chaudière dans l'eau froide ; l'eau de la chaudière refroidie à son tour et privée d'ammoniaque absorbe le gaz et détermine une évaporation rapide de l'ammoniaque liquéfiée. Si alors on dispose dans la partie annulaire du récipient un vase contenant de l'eau, celle-ci sera très rapidement congelée.

197 *bis*. **Action de la chaleur et des étincelles électriques.** — Le gaz ammoniac est décomposé par la chaleur en ses éléments. Mais pour que la décomposition soit complète, il faut faire passer le gaz à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge vif. De nombreuses étincelles électriques produisent aussi une décomposition presque complète. La réaction est en effet limitée par la réaction inverse : les étincelles électriques, éclatant dans un mélange d'azote et d'hydrogène, déterminent la formation d'une petite quantité de gaz ammoniac, dont on manifeste la présence en introduisant dans le mélange quelques bulles de gaz chlorhydrique qui donnent des fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque. — En présence d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, le gaz peut être complètement absorbé et transformé en sel ammoniac solide qui tapisse les parois du tube. (H. Sainte-Claire-Deville.)

La réaction $Az + H^3 = AzH^3$ dégage $+ 12^{cal},2$.

198. **Propriétés chimiques.** — Une bougie allumée, plongée dans l'ammoniaque, s'y éteint sans l'enflammer. Ce gaz est cependant combustible en présence de l'oxygène. Si l'on mélange parties égales d'oxygène et d'ammoniaque sur le mercure et que l'on approche une bougie allumée de l'orifice de l'éprouvette, il y a inflammation et détonation. L'air ne peut servir à brûler l'ammoniaque que si on fait passer le mélange des deux gaz dans un tube incandescent.

L'étincelle électrique détermine l'explosion du mélange de gaz ammoniac et d'oxygène, et avec une telle violence, qu'il serait dangereux de répéter l'expérience sur une grande quantité de gaz, même dans un eudiomètre très épais. La combustion de l'ammoniaque dans l'oxygène

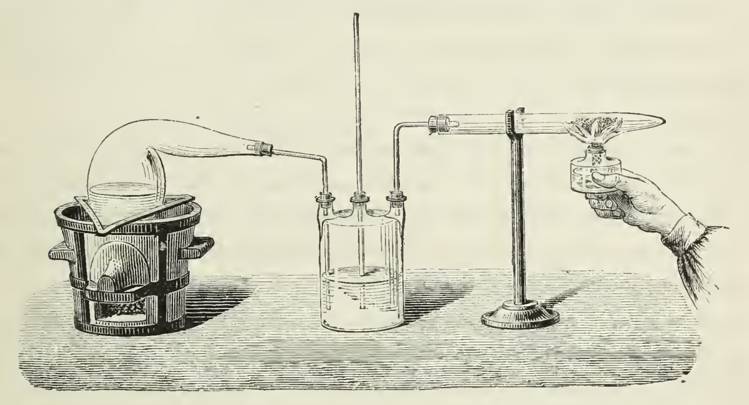


Fig. 68.

donne de l'azote et de l'eau; mais il se produit en outre une petite quantité d'acide azotique ou plutôt d'azotate d'ammoniaque.

On peut d'ailleurs transformer complètement l'ammoniaque en acide azotique en faisant passer un mélange d'oxygène et de gaz ammoniac sur de la mousse de platine légèrement chauffée. La réaction qui se produit, inverse de celle qui nous a permis de transformer l'acide azotique en ammoniaque, se représente par la formule :

$$AzH^3 + 8O = AzO^5,3HO.$$

On se sert de l'appareil suivant pour faire cette expérience. On fait arriver un courant d'oxygène dans un flacon contenant une dissolution concentrée d'ammoniaque; il se rend ensuite, avec l'ammoniaque qu'il entraîne, dans un tube effilé par un bout et contenant de la mousse de platine que l'on chauffe légèrement avec une lampe à l'alcool

(*fig.* 68). On constate, à l'aide d'un papier bleu de tournesol, le dégagement d'acide azotique qui se produit à l'extrémité du tube.

La combustion de l'ammoniaque dans l'oxygène en présence du platine peut encore se faire sans danger de la manière suivante. On fait plonger l'extrémité d'un tube par lequel on peut faire dégager un courant plus ou moins rapide d'oxygène, au fond d'un vaste à précipité où l'on a mis une solution ammoniacale chaude sur une hauteur de 1 à 2 centimètres. A peu de distance de la surface du liquide on fait descendre une spirale de platine, attachée à une toile métallique qui repose sur les bords du vase. La spirale de platine doit être portée au rouge au moment où on la plonge dans le mélange d'ammoniaque et d'oxygène, il se produit alors une série de petites explosions si le courant d'oxygène est rapide : si le courant est lent, la spirale de platine est maintenue incandescents et il se produit des fumées blanches d'azotite d'ammoniaque.

Le caractère chimique le plus important de l'ammoniaque est d'être un gaz alcalin ; toutefois on constate facilement que l'ammoniaque ne bleuit que le papier rouge de tournesol *humide*, et nous verrons en effet, à propos des sels ammoniacaux, que l'ammoniaque AzH^3 ne devient une *base* qu'en présence de l'eau.

199. **Analyse de l'ammoniaque.** — On ne peut l'analyser dans l'eudiomètre ; l'azotate d'ammoniaque qui se produit, lors de sa combustion dans l'oxygène (198), rend les résultats de l'analyse trop incertains. On décompose d'abord ce gaz, par le passage d'un grand nombre d'étincelles, en azote et hydrogène, et on analyse ensuite le mélange des deux gaz dans l'eudiomètre.

On introduit 100 volumes de gaz ammoniac dans l'eudiomètre de Mitscherlich (*fig.* 9, p. 46), et l'on fait passer une série d'étincelles produites avec l'appareil de Ruhmkorff. Le volume du gaz augmente rapidement; quinze ou vingt minutes après, il sera devenu invariable : la décomposition est alors complète. Si on laisse refroidir le gaz échauffé par le passage des étincelles, on trouve que le volume a exactement doublé. Ajoutons à ces 200 volumes 100 volumes d'oxygène, et faisons passer une étincelle dans le mélange, une explosion aura lieu, il se produira de l'eau, et le volume se trouvera réduit à 75 volumes. Il en a donc disparu 225, qui se composent de :

Hydrogène.	150
Oxygène.	75

De telle sorte que le résidu doit être composé de :

Oxygène.	25
Azote	50

On le vérifie en absorbant l'oxygène par le phosphore, et il reste en effet 50 volumes d'azote ; par conséquent, 100 volumes de gaz ammoniac sont formés de 50 volumes d'azote et 150 volumes d'hydrogène.

Cette composition peut se vérifier par la considération des densités ; en effet, si un volume d'ammoniaque contient 1/2 volumes d'azote et 1 volumes 1/2 d'hydrogène, la densité de l'ammoniaque doit être égale à la demi-densité de l'azote augmentée de 1 fois 1/2 la densité de l'hydrogène.

On a, en effet :

$$0{,}5899 = \frac{1}{2} \cdot 0{,}972 + \frac{3}{2} \cdot 0{,}069$$

Les symboles Az et H correspondant à 2 volumes, la formule AzH^3 représentera 4 volumes de gaz ammoniac.

200. **Ammoniaque en dissolution.** — On peut démontrer la solubilité extrême de l'ammoniaque dans l'eau en portant dans la cuve à eau une éprouvette de ce gaz tenue sur une soucoupe remplie de mercure. On la soulève au-dessus de la soucoupe, et aussitôt que son orifice a le contact de l'eau, on voit celle-ci se précipiter dans son intérieur et en frapper le sommet avec tant de violence, que l'éprouvette peut être brisée. Mais il faut pour cela que le gaz ne contienne pas d'air ; la moindre quantité de ce dernier fluide suffit pour diminuer d'une manière très sensible la rapidité de l'absorption. Dans tous les cas, il est prudent de tenir le sommet de l'éprouvette entouré d'un linge, qui garantira la main des éclats de verre dans le cas où la rupture aurait lieu. Un morceau de glace introduit dans une éprouvette contenant ce gaz y fond avec rapidité.

La dissolution du gaz ammoniac dans l'eau est accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur, en même temps le volume de ce liquide augmente dans une proportion notable. La solution ammoniacale (ammoniaque) est incolore, elle a l'odeur vive et pénétrante du gaz, une saveur brûlante et caustique ; sa réaction sur le tournesol est fortement alcaline comme celle de la potasse ou de la soude ; de là le nom d'*alcali volatil* qu'on lui donnait autrefois pour la distinguer des solutions des

alcalis fixes. Son poids spécifique est d'autant plus faible qu'elle est plus concentrée, il varie entre 0,850 et 1.

A la température de — 40°, l'ammoniaque concentrée, correspondant à peu près à la composition $AzH^3 + 6\,HO$, se prend en une masse cristalline composée d'aiguilles brillantes et flexibles. On peut donc admettre l'existence d'une combinaison d'ammoniaque et de l'eau à de basses températures, mais aux températures ordinaires et surtout vers 100°, l'ammoniaque se comporte comme une véritable dissolution. En la soumettant à l'action de la chaleur, par exemple, la liqueur commence à bouillir à une température d'autant plus basse qu'elle contient plus d'ammoniaque, mais peu à peu le point d'ébullition s'élève à 100° sans

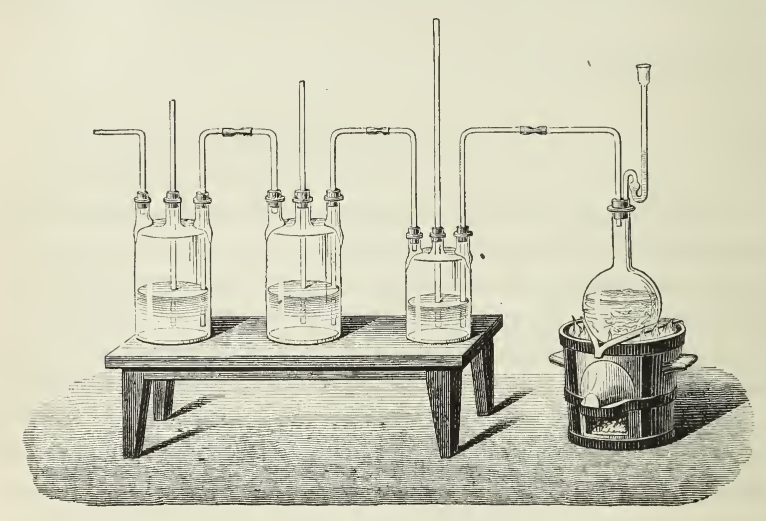


Fig. 69.

se fixer à aucune température intermédiaire; à ce moment, il reste de l'eau pure, le gaz ammoniac a été complètement expulsé de sa dissolution.

Si l'on fait le vide au-dessous d'une solution ammoniacale, maintenue à une température constante, le gaz qui se dégage acquiert bientôt dans l'espace libre au-dessus du liquide une tension déterminée. — Cette tension ne reste pas constante; lorsqu'on enlève à plusieurs reprises le gaz dégagé, comme cela a lieu pour les combinaisons, elle diminue d'une manière continue au fur et à mesure que la quantité totale de gaz en contact avec le liquide diminue. C'est précisément le caractère présenté par les dissolutions gazeuses (66).

On prépare la dissolution d'ammoniaque, dans les laboratoires, en faisant arriver du gaz ammoniac dans un appareil de Woolf, dont les flacons sont à moitié remplis d'eau distillée (*fig.* 69). Les tubes qui amènent les gaz dans chaque flacon doivent plonger jusqu'au fond de l'eau, parce que la dissolution d'ammoniaque, étant plus légère que l'eau, monte à sa surface; le gaz se trouve toujours ainsi en contact avec la partie la moins saturée du liquide. Il est bon, si l'on veut obtenir une dissolution très concentrée, de refroidir les flacons avec de la glace ou de l'eau froide, afin d'éviter l'échauffement du liquide produit par la dissolution du gaz. A sa sortie de l'appareil où on le produit, le gaz ammoniac se rend dans un flacon laveur contenant une dissolution concentrée de potasse destinée à retenir l'acide carbonique du carbonate d'ammoniaque, qui se forme d'habitude en petite quantité, dans cette préparation (196).

201. **Origine industrielle de l'ammoniaque.** — L'ammoniaque prend naissance toutes les fois que l'on distille des matières azotées. C'est pour cette raison que la fiente des chameaux calcinée donne du sel ammoniac, d'où l'on extrayait autrefois toute l'ammoniaque utilisée en chimie. La houille distillée donne pour la même raison des eaux ammoniacales qui sont utilisées aujourd'hui pour la préparation industrielle de ce corps.

La putréfaction des matières azotées produit du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque : ainsi, par exemple, les urines putréfiées doivent principalement leur odeur au carbonate d'ammoniaque qu'elles contiennent; elles peuvent également servir à la préparation des produits ammoniacaux. La distillation de ces eaux ammoniacales avec de la chaux, dans des appareils qui permettent d'enrichir méthodiquement la dissolution d'ammoniaque, fournit aujourd'hui la plus grande partie de l'ammoniaque du commerce. On fait aussi du sulfate d'ammoniaque en faisant condenser ces vapeurs ammoniacales dans de l'acide sulfurique étendu.

202. **Autres circonstances de la production de l'ammoniaque.** — A côté de ces deux sources principales, il faut placer la transformation des cyanures en ammoniaque sous l'influence de la vapeur de l'eau. Si l'on fait passer un courant de vapeur sur du cyanure de baryum chauffé au rouge sombre, on obtient de la baryte hydratée, de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque, ainsi que l'indique l'équation :

$$BaC^2Az + 4HO = BaO,HO + 2CO + AzH^3.$$

Comme il est possible d'obtenir facilement le cyanure de baryum en faisant passer de l'air sur un mélange de carbonate de baryte et de charbon, comme l'ont montré MM. Marguerite et de Sourdeval, on voit en résumé que l'azote de l'air, passant d'abord par l'état intermédiaire de cyanure, peut être transformé en ammoniaque. On n'a pas utilisé jusqu'ici cette réaction dans l'industrie.

La réduction de l'acide azotique par l'hydrogène ordinaire sous l'influence de la mousse de platine, donne encore de l'ammoniaque. Des actions réductrices particulières s'exercent dans la profondeur du sol sur les azotates qui y sont contenus, et les transforment en sels ammoniacaux. Le passage de l'étincelle à travers un mélange d'azote et d'hydrogène fournit des traces d'ammoniaque (197 bis).

La production de la rouille est toujours accompagnée de la formation d'un peu d'ammoniaque. Quand une tache de rouille s'est développée, l'altération du fer s'effectue rapidement au contact de l'humidité, parce que le fer et la rouille forment un couple voltaïque qui décompose l'eau en oxygène qui se porte sur le fer, et en hydrogène qui se combine avec l'azote. Enfin, Schœnbein a démontré la production d'une petite quantité d'azotite d'ammoniaque dans l'évaporation des eaux pures ou alcalines et dans un grand nombre de combustions. L'explication de ces derniers phénomènes est encore incertaine, mais il convient néanmoins de faire remarquer qu'il suffirait d'unir l'azote aux éléments de l'eau pour obtenir de l'azotite d'ammoniaque. On a, en effet :

$$Az + 4HO = AzH^3,HO,AzO^3.$$

OXYAMMONIAQUE (Hydroxylamine)

$AzH^3O^2 = 33$

$AzH^3\theta$

Lorsqu'on dissout de l'étain dans de l'acide azotique étendu, ce dernier est réduit et le liquide renferme de l'ammoniaque. M. Lossen a signalé, en outre, dans le liquide, la présence d'une base nouvelle, l'oxyammoniaque,

$$AzH^3O^2,$$

qui reste combinée à l'acide azotique et qu'il est difficile de séparer de l'azotate d'ammoniaque qui s'est formé simultanément.

203. **Préparation.** — Pour la préparation de l'hydroxylamine, le procédé suivant est préférable :

On mélange 400 grammes d'étain, 1000 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,19 et 120gr d'éther azotique, ainsi que 3 litres d'eau; le mélange s'échauffe. La réaction terminée, on chasse, par la chaleur, l'alcool régénéré, l'excès d'éther azotique, et on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique. — Par évaporation du liquide filtré, il se dépose des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque, puis du chlorhydrate d'oxyammoniaque, que l'on doit purifier du sel ammoniac entraîné :

$$\underset{\text{Éther nitrique.}}{C^4H^4(AzO^5HO)} + 6H = AzH^3O^2 + H^2O^2 + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^4(H^2O^2)}$$

203 *bis*. **Propriétés**. — L'oxyammoniaque peut être obtenue en dissolution aqueuse en décomposant le sulfate dissous par une quantité d'eau de baryte suffisante pour précipiter complètement l'acide sulfurique. — Cette solution se décompose par la chaleur.

La base n'a pu être obtenue libre; quand on ajoute de la potasse concentrée à un sel d'oxyammoniaque, il se dégage de l'azote et du protoxyde d'azote :

$$3(AzH^3O^2) = 2Az + AzH^3 + 3H^2O^2$$
$$4(AzH^3O^2) = 2AzO + 2AzH^3 + 3H^2O^2.$$

L'azotate, décomposé par la chaleur, laisse dégager du bioxyde d'azote :

$$AzH^3O^2,HO,AzO^5 = 2AzO^2 + 2H^2O^2.$$

Les sels d'oxyammoniaque sont cristallisables.

Ils se distingueront des sels ammoniacaux par la réaction suivante : lorsqu'on ajoute un sel de cuivre, puis de la soude, à la dissolution, il se produit un précipité de sous-oxyde de cuivre Cu^2O. Cette réaction très sensible permet de déceler la présence de $\frac{1}{10000}$ de chlorhydrate d'hydroxylamine.

MM. Ludwig et Hein ont fait la synthèse de l'oxyammoniaque en faisant réagir le bioxyde d'azote sur un mélange d'acide chlorhydrique et d'étain. Ce dernier mélange fournissant de l'hydrogène, la réaction peut se formuler ainsi :

$$AzO^2 + H^3 = AzH^3O^2.$$

CHAPITRE V

PHOSPHORE. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS ET HYDROGÉNÉS DU PHOSPHORE

PHOSPHORE

Ph = 31. . . . . 1 vol.

Le phosphore fut découvert en 1669 par Brandt, alchimiste de Hambourg. Ce fut le premier exemple d'un corps doué de la propriété de luire dans l'obscurité; aussi la découverte de Brandt excita au plus haut point la curiosité des chimistes. Son procédé, acheté par Kraft, de Dresde, devait être conservé secret; mais Kunckel, chimiste allemand, désireux de le connaître et sachant que Brandt avait travaillé sur l'urine, et que c'était de là qu'il avait probablement tiré son phosphore, parvint, après de longs essais, à le retirer de cette matière (1674). Son procédé, qu'il communiqua à Homberg, fut publié par celui-ci dans les *Mémoires de l'Académie des sciences* (1692). Il consiste à évaporer à siccité de l'urine putréfiée et à calciner fortement le résidu, mélangé de sable, dans une cornue dont le col est muni d'une allonge plongeant dans l'eau.

En 1769, Gahn, ayant découvert du phosphore dans les os, publia avec Scheele un procédé d'extraction que l'on suit encore aujourd'hui.

204. **Préparation industrielle du phosphore.** — On commence par calciner des os de bœuf ou de mouton, de manière à brûler la matière organique qu'ils contiennent. Le résidu de cette opération contient 80 à 82 de phosphate de chaux, 15 à 17 de carbonate de chaux et 2 à 3 pour 100 de sable, argile, etc. Les os brûlés ou os blanchis sont pulvérisés et passés au tamis.

On verse dans un cuvier en bois doublé de plomb 100 parties d'eau bouillante et 20 parties d'acide sulfurique à 50°; on y délaye ensuite, avec une spatule de bois, 20 parties de poudre d'os. On recommence cette opération quatre fois de suite, et on laisse l'opération se continuer pendant vingt-quatre heures. L'acide sulfurique dégage de l'acide carbonique et prend une partie de la chaux de l'acide phosphorique et le transforme en phosphate acide de chaux,

$$CaO,2HO,PhO^5.$$

Le sulfate de chaux, peu soluble dans l'eau, se dépose en majeure partie; le phosphate acide se dissout. On évapore le liquide décanté dans des vases en plomb, en ayant soin de filtrer plusieurs fois, afin de séparer le phosphate acide du sulfate de chaux qui se dépose pendant la concentration des liqueurs. Quand la dissolution a acquis une consistance sirupeuse (50° B.), on la mélange avec 20 pour 100 de son poids de charbon de bois en poudre, et l'on évapore à siccité dans une chaudière en fonte que l'on chauffe au rouge sombre. Cette calcination dégage beaucoup d'acide sulfureux provenant de la décomposition de l'acide sulfurique en excès par le charbon; elle chasse, en outre, presque toute l'eau du phosphate de chaux.

Il ne reste plus qu'à chauffer fortement le mélange ainsi préparé pour obtenir le phosphore. A une température élevée, le charbon peut, en effet, décomposer les deux tiers de l'acide phosphorique contenu dans le phosphate acide de chaux, qui se trouve ainsi ramené à l'état de phosphate tribasique ordinaire. Il se dégage alors du phosphore en vapeurs et de l'oxyde de carbone :

$$3(CaO,PhO^5) + 10C = 3CaO,PhO^5 + 10CO + 2Ph.$$

Cette partie délicate de l'opération s'effectue dans des cornues en grès ou en terre réfractaire, que l'on remplit aux deux tiers du mélange. Elles sont placées sur deux rangs dans un fourneau représenté par la (*fig.* 70); leur col s'engage dans une allonge en cuivre qui entre dans la tubulure d'un récipient également en cuivre. Ce récipient est muni, à sa partie supérieure, d'une large ouverture par laquelle on peut introduire le bras pour enlever le phosphore, mais qui est fermée ordinairement par un couvercle; d'une tubulure latérale qui permet aux gaz dégagés de s'échapper au dehors, et enfin d'un ajutage qui peut servir

de trop-plein et permet de régler le niveau dans le récipient, rempli préalablement d'eau jusqu'à cette ouverture.

On chauffe d'abord lentement les cornues, puis on chauffe plus fortement, jusqu'à ce que tout dégagement ait cessé. Il se dégage d'abord de l'air mêlé de vapeur d'eau (le mélange n'étant pas absolument sec),

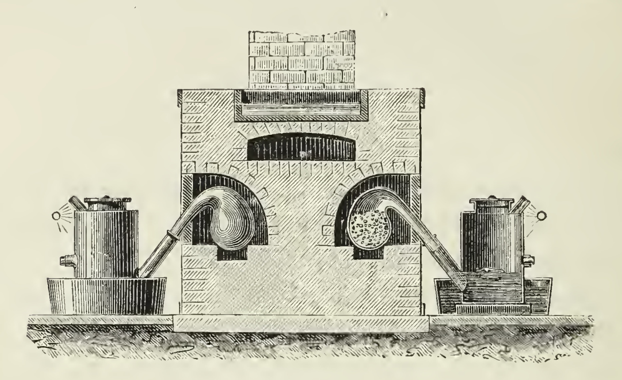


Fig. 70.

puis de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone provenant de la décomposition de l'eau par le charbon ; enfin l'acide commence à se décomposer ; il se dégage alors un peu d'hydrogène phosphoré ; à ce signe on reconnaît que l'opération commence. Elle dure environ soixante heures et donne en phosphore 8 à 9 pour 100 du poids de poudre d'os employé[1].

205. **Purification du phosphore.** — Le phosphore brut contient du charbon et du phosphore légèrement oxydé, dont il faut le débarrasser. Pour cela, on fait passer le phosphore fondu à travers une peau de chamois; on opère dans des appareils fermés, afin d'éviter les projections si dangereuses de phosphore qui pourraient se produire si une peau venait à se rompre. Il ne reste plus qu'à mouler le phosphore pour lui donner la forme de *bâtons* sous laquelle il est livré au commerce.

On faisait autrefois monter le phosphore fondu dans des tubes de verre, en aspirant l'air à la partie supérieure avec la bouche. On fermait ensuite l'ouverture supérieure du tube avec le doigt, et on le plongeait rapidement dans l'eau froide, où le phosphore se solidifiait en prenant un retrait qui permettait de le retirer facilement. Mais ces opérations se

[1] Le rendement s'élèverait à 11 pour 100, si une partie des appareils ne se rompait pendant l'opération. Il résulte de ce chiffre que le phosphate de chaux des os donne bien les deux tiers du phosphore qu'il contient, comme nous l'avons supposé d'après nos formules.

font aujourd'hui dans des appareils où l'on supprime l'aspiration avec la bouche, qui est toujours dangereuse.

206. **Autres préparations du phosphore.** — Wöhler a proposé d'ajouter du sable à la bouillie de phosphate de chaux et de charbon; de cette manière on obtiendrait tout le phosphore parce que la chaux, à une température élevée, se combinerait à la silice.

M. Cari Mantrand fait passer un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange de phosphate de chaux des os et de charbon; il se forme alors du chlorure de calcium, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du phosphore :

$$3CaO,PhO^5 + 8C + 3HCl = 3CaCl + 3H + 8CO + Ph.$$

Mais, jusqu'ici, l'action destructive du chlorure de calcium à une température élevée sur les parois des vases de terre où l'on a essayé de produire cette réaction et la difficulté de condenser le phosphore divisé dans une grande quantité de gaz, n'ont pas permis d'utiliser pratiquement cette intéressante réaction.

207. **Propriétés physiques.** — Le phosphore est un corps solide, légèrement jaunâtre et transparent lorsqu'il est récemment fondu ; il est alors assez flexible pour que l'on en puisse plier un bâton plusieurs fois sans le rompre. Quelques traces de soufre le rendent cassant. Il est facilement rayé par l'ongle. Sa densité est de 1,84. Il possède une légère odeur d'ail (celle de l'ozone). Dans l'obscurité, il répand, au contact de l'air, une lumière particulière; c'est de cette propriété que lui est venu son nom.

Il fond à 44°,2 et entre en ébullition à 290°. On peut donc facilement le distiller, à la condition d'opérer dans un appareil distillatoire rempli d'un gaz inerte (hydrogène, acide carbonique). Sa densité de vapeur est 4,32.

Le phosphore affecte divers états moléculaires auxquels peuvent correspondre des propriétés physiques et chimiques très différentes.

1° *Phosphore cristallisé.* — On dissout le phosphore dans le sulfure de carbone et l'on évapore doucement sa dissolution. Il cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux (système cubique). On peut aussi l'obtenir sous cette forme en chauffant légèrement du phosphore dans un ballon que l'on a fermé après y avoir fait le vide. Sa vapeur, en se déposant sur les parois du ballon, y produit de très beaux cristaux.

2° *Phosphore blanc.* — On conserve le phosphore sous l'eau, pour le

soustraire à l'action oxydante de l'air. Au bout d'un certain temps, les bâtons sont recouverts d'une matière blanchâtre, tout à fait opaque; cette matière est du phosphore, modifié seulement dans son état moléculaire; elle paraît être au phosphore nouvellement préparé ce qu'est au sucre d'orge transparent la matière blanche qui le recouvre en couche plus ou moins épaisse quand il est préparé depuis longtemps.

3° *Phosphore noir.* — D'après Thénard, si l'on chauffe vers 70° du phosphore distillé sept ou huit fois, puis qu'on le refroidisse brusquement en le plongeant dans de l'eau glacée, on obtient du phosphore noir. Il est probable cependant que cette couleur noir est due à la présence de traces de phosphures métalliques.

4° *Phosphore rouge.* — On avait remarqué depuis longtemps que le phosphore exposé à la lumière prenait une teinte rouge, en perdant sa transparence. Berzelius avait montré que ce changement n'était pas dû à une action chimique, en répétant l'expérience dans le vide barométrique. Mais cette matière rouge, obtenue ainsi en trop petite quantité, n'est réellement connue que depuis les recherches de Schrœtter, à qui nous devons un moyen simple et précis de la préparer.

Il suffit, en effet, de chauffer le phosphore à l'abri du contact de l'air vers 240°, pendant plusieurs jours, pour le transformer *presque totalement* en une matière rouge opaque, que l'on sépare du phosphore non altéré au moyen du sulfure de carbone, qui ne dissout pas le phosphore *rouge*.

Une petite quantité d'iode peut provoquer la transformation d'une quantité indéfinie de phosphore ordinaire en phosphore rouge. En chauffant légèrement dans un ballon rempli d'acide carbonique du phosphore avec un peu d'iode, il se produit une réaction énergique, accompagnée d'un vif dégagement de chaleur, qui donne naissance à une masse dure, noire, d'un aspect semi-métallique et dont la poussière est rouge. (B. Brodie.)

Les propriétés physiques du phosphore rouge diffèrent suivant la température à laquelle la transformation a eu lieu, et ce n'est que lorsque le phosphore rouge est cristalisé qu'il présente les caractères d'une espèce minérale bien définie.

On obtient à 265° une masse rouge à cassure vitreuse; à 440° le phosphore est rouge orangé, la cassure est terne et grenue; au-dessus de 500° il est rouge violet foncé.

La densité varie également d'une façon continue; pour le phosphore

préparé à 250° elle est de 1,964, tandis qu'elle est de 2,34 pour la variété obtenue à 580°.

Le phosphore rouge préparé à 580° est d'ailleurs cristallisé ; les cristaux d'un rouge rubis se sont développés en géodes au sein d'une masse fondue, ou forment un feutrage d'aiguilles fines. (Troost et Hautefeuille.)

Le phosphore rouge cristallisé avait été déjà obtenu par Hittorf en chauffant, en vase clos, du phosphore rouge avec du plomb ; le phosphore se dissout en petite quantité et cristallise par refroidissement. En reprenant le plomb par l'acide azotique étendu, on dissout le métal et le phosphore rouge reste sous forme de petits cristaux rhomboédriques dont l'angle paraît se rapprocher de celui de l'arsenic.

Nous mettrons en parallèle dans le tableau suivant les propriétés physiques et chimiques du *phosphore rouge cristallisé* et du *phosphore ordinaire.*

Phosphore blanc	**Phosphore rouge cristallisé**
Incolore ou faiblement coloré en jaune	Rouge violacé
D = 1,83	D = 2,34
Cristallisé dans le système cubique	Cristallisé en rhomboèdres (?)
Soluble dans le sulfure de carbone	Insoluble dans le sulfure de carbone
S'oxyde à la température ordinaire	S'oxyde très lentement
Phosphorescent	Non phosphorescent
Attaqué par les solutions alcalines étendues	N'attaque pas les solutions alcalines étendues

La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Hittorf a constaté que le phosphore blanc, porté à 280°, dégage assez de chaleur en se transformant en phosphore rouge pour porter brusquement la masse à 570°.

La chaleur de transformation d'un équivalent de phosphore ordinaire en phosphore rouge cristallisé est de $19^{cal},2$. Cette chaleur de transformation subit d'ailleurs quelques variations avec la nature du phosphore rouge obtenu.

Nous avons vu (70) que la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge et la transformation inverse peuvent s'effectuer à la même température et se limitent mutuellement. Nous n'insisterons pas ici sur les lois de cette transformation, mais nous ferons remarquer que pour transformer inversement le phosphore rouge en phosphore ordinaire, il suffira de le distiller au-dessus de 260° dans le vide. Le phosphore rouge émet des vapeurs qui vont se condenser dans la partie froide de l'appareil en reformant du phosphore blanc.

208. **Propriétés chimiques du phosphore.** — Le phosphore ordi-

naire ou cristallisé, possède toujours une inflammabilité qui en rend le maniement très dangereux. Il prend feu vers 60°. Le phosphore rouge ne s'enflamme que vers 260°; on peut donc le manier, à la température ordinaire, avec autant de sécurité que le soufre. Le phosphore ordinaire est un poison violent, le phosphore rouge ne possède nullement cette fâcheuse propriété. Enfin, le phosphore ordinaire se combine au soufre vers la température de fusion de ce corps, avec explosion ; le phosphore rouge ne se combine avec le soufre qu'à 230°. Comme on le voit, ces deux phosphores diffèrent autant par l'énergie de leurs propriétés chimiques que par leurs propriétés physiques. Si l'on fait brûler vivement du phosphore rouge ou ordinaire dans l'air ou dans l'oxygène, il se produit toujours de l'acide phosphorique, parce que c'est le seul produit oxygéné du phosphore qui soit stable à la température élevée que donne cette combustion; mais avec le phosphore ordinaire, la combustion peut être lente et le résultat de l'oxydation différent; il convient donc d'examiner cette action en détail.

209. **Action de l'air ou de l'oxygène.** — Le phosphore humide exposé à l'air y répand des fumées blanches, lumineuses dans l'obscurité. On croyait cette fumée formée d'acide phosphoreux mélangé d'acide phosphorique; mais Schœnbein a fait voir qu'elle se composait d'azotite d'ammoniaque. L'acide phosphoreux et l'acide phosphorique produits se dissolvent dans l'eau qui mouille le bâton. Il se forme, en outre, une petite quantité d'eau oxygénée. Cette combustion développe assez de chaleur pour porter rapidement le phosphore à la température peu élevée à laquelle il s'enflamme ; il est donc extrêmement dangereux de tenir pendant quelque temps un bâton de phosphore à la main, si l'on n'a le soin de le refroidir en le plongeant très fréquemment dans l'eau froide[1]. Dans l'air sec et froid, le phosphore brûle encore lentement; mais le produit de la combustion est de l'acide phosphoreux anhydre ; si la température s'élève, la combustion a lieu avec un vif dégagement de chaleur et de lumière : il se produit de l'acide phosphorique.

La combustion vive du phosphore ordinaire s'effectue avec beaucoup

[1] Si un bâton de phosphore s'enflammait dans la main, il faudrait immédiatement la plonger dans l'eau pour éteindre le phosphore. On laverait ensuite la brûlure avec de l'eau contenant quelques centièmes de bicarbonate de soude ou quelques millièmes d'ammoniaque pour saturer l'acide formé dans la combustion et empêcher son action énergique sur les tissus de la main. On recouvrirait ensuite la brûlure avec un liniment calcaire.

plus d'énergie dans l'oxygène que dans l'air; mais le résultat est naturellement le même : il se produit toujours de l'acide phosphorique. Il n'en faudrait pas conclure qu'à froid l'action de l'oxygène sur le phosphore ordinaire est plus vive que celle de l'air. Si l'on introduit dans une éprouvette, contenant de l'oxygène à la pression de l'atmosphère ou à une pression peu différente, un bâton de phosphore, il ne se produit aucune action, tant que la température ne s'élève pas au-dessus de 30°. On le reconnaît à la constance du niveau du mercure dans l'éprouvette. Si l'on fait l'expérience dans l'obscurité, on n'aperçoit autour du bâton aucune auréole brillante. Il n'en serait plus de même dans l'oxygène raréfié ; c'est ce que l'on démontre en faisant arriver dans la chambre d'un baromètre un petit fragment de phosphore, puis quelques bulles d'oxygène : le phosphore devient phosphorescent et absorbe peu à peu le gaz. En mélangeant l'oxygène avec des gaz inertes, on arrive au même résultat, parce que l'on diminue ainsi la pression qu'il exerce en augmentant le volume qu'il occupe. Il suffit que le mélange soit fait dans la proportion de 4 volumes d'oxygène et 3 d'azote pour que l'absorption commence à avoir lieu ; on comprend donc qu'elle se produise facilement dans l'air. Au-dessus de 30°, dans l'oxygène pur et à la pression ordinaire, le phosphore s'enflamme vivement.

210. **Phénomène de la phosphorescence.** — Ce phénomène se produit lorsque le phosphore est placé dans un gaz qui contient de l'oxygène. La difficulté de préparer des gaz absolument exempts d'air a fait croire que le phosphore pouvait luire dans l'azote et l'hydrogène purs, ainsi que dans le vide barométrique, et l'on pensait que ce phénomène était dû à une vaporisation du phosphore. Mais si l'on met du phosphore dans un ballon contenant de l'air que l'on ferme après y avoir fait incomplètement le vide, on constate que la phosphorescence une fois terminée par suite de l'absorption complète de l'oxygène, il est impossible de la reproduire en faisant varier la température du ballon, ce qui détermine cependant une vaporisation nouvelle du phosphore. Toutefois la phosphorescence présente des particularités singulières. Elle est plus brillante dans un mélange contenant de l'azote que dans un mélange qui n'en contient pas. Les gaz, chlore, bicarbure d'hydrogène, acide sulfhydrique, acide sulfureux, les vapeurs de sulfure de carbone, d'éther, d'alcool, d'essence de térébenthine, etc., mélangés en petite proportion à l'air, empêchent le phosphore d'y luire et en même temps d'absorber l'oxygène qui y est contenu ; tandis que des corps analogues, la vapeur de brome, l'acide chlorhydrique, le camphre, ne produisent aucun effet.

D'après Graham, le phosphore ne s'enflamme pas même à 100° dans de l'air mélangé de son volume d'hydrogène bicarboné. A la température ordinaire, il suffit de 1/450 de ce gaz pour empêcher la phosphorescence dans l'air à la pression ordinaire; mais, dans l'air raréfié, il faut une proportion plus forte.

211. **Action de l'acide azotique.** — Le phosphore rouge est lentement attaqué par l'acide azotique; il n'en est pas de même du phosphore ordinaire. Si l'acide est concentré, la réaction est des plus vives: il se dégage du protoxyde d'azote et de l'azote; le phosphore passe à l'état d'acide phosphorique. Si l'acide est étendu, le phosphore rouge n'est plus attaqué; mais le phosphore ordinaire se transforme régulièrement en acide phosphorique, l'acide azotique est ramené à l'état de bioxyde d'azote. Il se forme en outre, comme dans la dissolution des métaux par l'acide azotique étendu, une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque.

212. **État naturel.** — Le phosphore est assez abondant dans la nature, surtout à l'état de phosphate de chaux, que l'on extrait aujourd'hui dans beaucoup de localités pour les besoins de l'agriculture. Il constitue la majeure partie des os; le cerveau des animaux, la laitance des poissons, en contiennent une proportion notable. Nous avons dit qu'on en trouvait dans l'urine.

213. **Usages.** — On emploie principalement le phosphore pour la fabrication des allumettes chimiques; elle en absorbe environ 36 000 kilogrammes par an pour la France seulement.

On fabrique les allumettes chimiques ordinaires de la manière suivante : on commence d'abord par soufrer le bout des allumettes, en les plongeant par paquets dans un bain de soufre porté à 125 ou 130°; on garnit ensuite de pâte inflammable l'extrémité soufrée de l'allumette: pour cela, il suffit de la poser un seul instant sur une table de marbre recouverte, sur une épaisseur de 3 millimètres, d'une pâte phosphorée demi-fluide, dont nous indiquons ici la composition :

Phosphore	2,5
Colle forte	2
Eau	4,5
Sable fin	2
Ocre	0,5
Vermillon ou bleu de Prusse	0,1

On porte ensuite les allumettes dans une étuve, où elles sont séchées en quelques heures.

Il suffit alors de frotter ces allumettes pour qu'elles s'enflamment sans produire d'explosion. Le phosphore prend feu par le frottement, et la chaleur dégagée par sa combustion suffit pour enflammer le soufre, qui détermine en brûlant l'inflammation de l'allumette. Le soufre, en brûlant, donne du gaz acide sulfureux, très désagréable à respirer; aussi a-t-on essayé de lui substituer l'acide stéarique (cire). Les allumettes ont leur bout imprégné de cire et sont recouvertes de pâte phosphorée qui ne diffère essentiellement de la première que par l'introduction dans le mélange d'une certaine quantité de chlorate de potasse, destiné à activer la combustion du phosphore, car la cire est moins inflammable que le soufre. A la vérité, la cire est beaucoup plus chère; mais il en faut dix fois moins. Il serait donc possible que le soufre fût remplacé un jour par la cire dans la fabrication des allumettes.

La facilité avec laquelle les allumettes chimiques s'enflamment, les propriétés toxiques violentes de la pâte phosphorée qu'elles portent à leur extrémité, sont la cause de nombreux malheurs qu'il importe de prévenir. On peut y parvenir aujourd'hui par l'emploi des allumettes au phosphore rouge, qui est bien moins inflammable et qui n'est pas un poison comme le phosphore ordinaire. Nous dirons quelques mots de ces allumettes au phosphore *amorphe*, dont l'usage se répand de plus en plus.

Les allumettes, soufrées ou recouvertes de cire, reçoivent une pâte composée de :

Chlorate de potasse	1
Sulfure d'antimoine en poudre	5
Colle forte	1

le tout délayé dans un peu d'eau chaude.

On recouvre ensuite un carton de la composition suivante :

Phosphore amorphe en poudre	10
Bioxyde de manganèse ou sulfure d'antimoine	8
Colle forte	6

On voit que l'allumette ne peut s'enflammer par le frottement, puisqu'elle ne contient pas de phosphore; mais si on la frotte sur le carton, on en détache assez de phosphore pour qu'il détermine, en brûlant vivement, la chaleur nécessaire pour opérer la combustion du soufre ou de la cire; on évite ainsi les risques d'incendie ou d'empoisonnement, trop fréquents avec les autres allumettes.

214. **Préparation industrielle du phosphore rouge.** — Ce que nous venons de dire de l'emploi du phosphore rouge nous amène naturellement à indiquer les moyens dont on dispose pour l'obtenir facilement et à bon marché.

On chauffe directement un grand vase en fonte de fer contenant 200 kilogrammes de phosphore ordinaire, à la température de 240°, que l'on maintient autant que possible à ce terme pendant dix jours, en ayant soin de ne pas trop la dépasser. Le vase est muni d'un couvercle fermé par une vis de pression, et traversé d'un tube recourbé, que l'on peut fermer à l'aide d'un robinet. L'extrémité de ce tube plonge dans le mercure; il sert à empêcher le contact de l'air, tout en permettant aux gaz de sortir quand on commence à chauffer le vase. Quand l'opération est achevée, on ferme le robinet, afin que le mercure ne monte pas dans l'appareil pendant le refroidissement.

On détache le phosphore durci à coups de ciseau, on le broie dans l'eau et on le tamise. Cette poudre est ensuite traitée par le sulfure de carbone. On emploie aussi avec succès, d'après les expériences de M. Coignet, une solution de soude caustique qui dissout le phosphore ordinaire, en donnant de l'hypophosphite de soude et en dégageant de l'hydrogène phosphoré, sans altérer le phosphore rouge. L'opération est terminée quand le dégagement de gaz a cessé; il ne reste plus qu'à laver le phosphore à grande eau pour lui enlever toute trace de soude.

On fabrique annuellement en France 60 000 kilogrammes de phosphore ordinaire et 2000 kilogrammes environ de phosphore rouge.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

Le phosphore forme avec l'oxygène trois composés bien définis : ce sont l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux, que l'on peut obtenir directement, et l'acide hypophosphoreux, obtenu indirectement.

L'acide *phosphorique* est connu à l'état anhydre PhO^5 ($Ph^2\Theta^5$); il forme avec l'eau trois hydrates :

$PhO^5,3HO$	($Ph\Theta^4H^3$)
$PhO^5,2HO$	($Ph^2\Theta^7H^4$)
PhO^5,HO	($Ph\Theta^3H$)

L'acide phosphoreux peut être anhydre, PhO^3 ($Ph^2\Theta^3$), ou hydraté, $PhO^3,3HO$ ($Ph\Theta^3H^3$).

Enfin l'acide hypophosphoreux n'est connu qu'à l'état hydraté, PhO,3HO (PhO^2H^3).

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE

$$PhO^5 = 71$$
$$Ph^2O^5 = 142.$$

215. **Préparation.** — Il se forme, comme nous l'avons vu, toutes les fois que du phosphore brûle vivement dans l'oxygène ; mais pour le

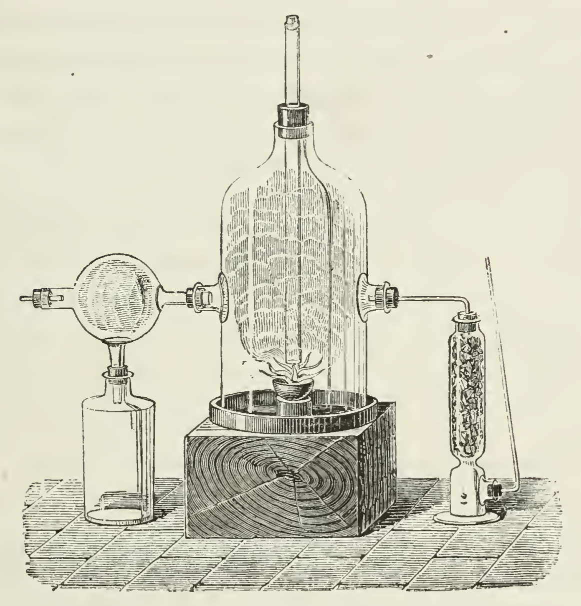


Fig. 71.

préparer et le recueillir facilement, on se sert de l'appareil suivant Une grande cloche, munie de deux tubulures latérales, communique d'une part avec un tube desséchant, par lequel l'air extérieur devra passer pour pénétrer dans le ballon, d'autre part, avec un flacon à deux tubulures, dans lequel viendra se condenser une partie de l'acide phosphorique formé. On introduit le phosphore, aussi bien desséché que possible, dans l'appareil, par un large tube de porcelaine traversant le bouchon qui ferme le col de la cloche, et portant à sa partie inférieure une nacelle destinée à recevoir le phosphore. On l'enflamme au moyen d'une tige de fer rouge, et on entretient la combustion en insufflant dans l'appareil l'air d'un soufflet par le tube desséchant (fig. 71). On

peut, en remettant de temps en temps du phosphore, obtenir ainsi de grandes quantités d'acide. Quand l'opération est terminée, il faut retirer rapidement l'acide de la cloche et du flacon, et le mettre à l'abri du contact de l'air humide, dans des flacons bouchés à l'émeri.

216. **Caractères et composition.** — C'est une poudre blanche, ayant l'aspect de la neige, volatile au-dessous du rouge quand elle ne contient pas trace d'eau. Excessivement avide d'eau, l'acide phosphorique fait entendre, quand on le met en contact avec ce liquide, un sifflement aigu.

La chaleur ne peut le déshydrater complètement, il retient toujours au moins un équivalent d'eau. On ne l'emploie en chimie que pour produire des phénomènes de déshydratation ou pour dessécher les gaz. Schrœtter a déterminé la composition de ce corps en faisant passer un courant d'oxygène sec sur un poids connu de phosphore rouge contenu dans un tube de verre. On trouve ainsi que 31 parties de phosphore absorbent 40 d'oxygène pour donner 71 d'acide phosphorique. La composition de cet acide en centièmes est donc :

Phosphore	43,66
Oxygène	56,34
	100,00

COMBINAISONS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET DE L'EAU

217. Les divers hydrates de l'acide azotique, traités par la potasse, forment toujours un même sel, l'azotate de potasse, KO,AzO^5. Il n'en est pas de même des trois combinaisons de l'acide phosphorique et de l'eau; elles constituent, d'après les belles recherches de Graham, trois acides véritablement distincts, qui sont : l'acide phosphorique ordinaire, $PhO^5,3HO$, l'acide pyrophosphorique, $PhO^5,2HO$, et l'acide métaphosphorique, PhO^5,HO.

Traitons une dissolution du premier acide par un excès de base, et nous obtiendrons un sel dont la composition sera représentée par la formule $3RO,PhO^5$, dans laquelle RO représente une base quelconque. Dans les mêmes circonstances, l'acide pyrophosphorique donnerait un sel contenant deux équivalents de base, $2RO,PhO^5$, et l'acide métaphosphorique un sel à un seul équivalent de base, RO,PhO^5.

A la vérité, l'acide phosphorique ordinaire peut donner des sels dans lesquels les trois équivalents d'eau ne sont pas tous remplacés par

un équivalent de base réelle ; mais alors l'eau qui reste joue le rôle de base, tout aussi bien que la potasse ou la soude. Prenons une dissolution de phosphate de soude du commerce, $2NaO,HO,PhO^5 + 24HO$, et versons-y une dissolution d'azotate d'argent ; il se produira un précipité jaune de phosphate d'argent, $3AgO,PhO^5$, identique à celui que l'on aurait obtenu avec le phosphate de soude, $3NaO,PhO^5$, dans les mêmes circonstances. On voit donc que le phosphate de soude du commerce contient de l'eau à deux titres différents ; il y a un équivalent d'eau qui joue le rôle de base et que nous appellerons eau de *constitution*, et 24 équivalents d'eau qui n'interviennent pas dans les réactions chimiques, et qui sont de l'eau de *cristallisation*. Aussi, si l'on chauffe, doucement d'abord, le phosphate de soude et qu'on achève ensuite de le dessécher vers 200°, on chassera les 24 équivalents d'eau d'hydratation ; mais l'eau de constitution restera : les propriétés chimiques ne seront pas changées. Si nous portons la matière au rouge, l'eau de constitution sera chassée, comme le serait toute base volatile à cette haute température, et nous obtiendrons du pyrophosphate de soude. En effet, ce sel dissous dans l'eau, et traité par l'azotate d'argent, donne un précipité de phosphate blanc d'argent, dont la formule est $2AgO,PhO^5$. Par conséquent, le phosphate de soude du commerce est un phosphate tribasique tout aussi bien que le phosphate jaune d'argent, tandis que le produit de sa calcination n'est plus qu'un phosphate bibasique identique à celui que l'on obtiendrait en saturant l'acide pyrophosphorique par la soude.

L'acide phosphorique tribasique peut même donner des sels dans lesquels il existe deux équivalents d'eau basique, et qui ont par conséquent pour formule :

$$RO,2HO,PhO^5 + Aq.$$

Le sel, que l'on appelle improprement phosphate acide de chaux, a précisément cette formule ; on reconnaît facilement que c'est un sel tribasique, en le traitant par l'azotate d'argent, parce qu'il donne alors un précipité jaune de phosphate d'argent :

$$3AgO,PhO^5.$$

Si l'on calcine au rouge le phosphate de soude,

$$NaO,2HO,PhO^5,$$

on obtient le métaphosphate de soude[1],

$$NaO,PhO^5.$$

En le dissolvant dans l'eau et ajoutant à sa dissolution de l'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc de phosphate d'argent, ayant pour composition :

$$AgO,PhO^5.$$

En résumé, il y a donc trois genres de phosphates correspondant à trois acides différents; on peut représenter tous les sels qu'ils comprennent par le tableau suivant :

ACIDE PHOSPHORIQUE TRIBASIQUE. $PhO^5,3HO$.	PHOSPHATES TRIBASIQUES. $3RO,PhO^5$. $2RO,HO,PhO^5$. $RO,2HO,PhO^5$.
ACIDE PYROPHOSPHORIQUE. $PhO^5,2HO$.	PHOSPHATES BIBASIQUES. $2RO,PhO^5$. RO,HO,PhO^5.
ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE. PhO^5,HO.	PHOSPHATE MONOBASIQUE. RO,PhO^5.

On constate de plus quelques différences dans les propriétés des acides libres.

Ainsi, l'acide métaphosphorique en dissolution coagule l'albumine et précipite le chlorure de baryum en blanc; la dissolution des deux autres acides dissout, au contraire, l'albumine coagulée. On les distinguera d'ailleurs l'un de l'autre par l'azotate d'argent que l'on devra verser dans la dissolution après l'avoir *neutralisée* par une base : l'acide pyrophosphorique donnera un précipité blanc, l'acide ordinaire un précipité jaune.

Nous indiquerons rapidement le mode de préparation de ces divers acides.

218. **Acide phosphorique ordinaire**, $PhO^5,3HO$ (PhO^4H^3). — On chauffe dans une cornue, communiquant avec une allonge et un ballon (fig. 72),

[1] On prépare ordinairement ce sel en fondant au rouge un mélange à équivalents égaux de phosphate de soude et de phosphate d'ammoniaque du commerce. La formule suivante, dans laquelle on a négligé l'eau d'hydratation, rend compte de la décomposition effectuée par la chaleur :

$$2NaO,HO,PHO^5 + 2(AzH^3,HO),HO,PhO^5 = 2(NaO,PhO^5) + 2AzH^3 + 4HO.$$

1 partie de phosphore et 12 ou 15 parties d'acide azotique, à 20° Baumé, en ayant soin de remettre dans la cornue les premières parties du liquide qui ont passé à la distillation; c'est ce qu'on appelle *cohober :* on utilise ainsi tout l'acide nitrique qui distille au commencement de l'opération. Quand le phosphore est dissous, on évapore

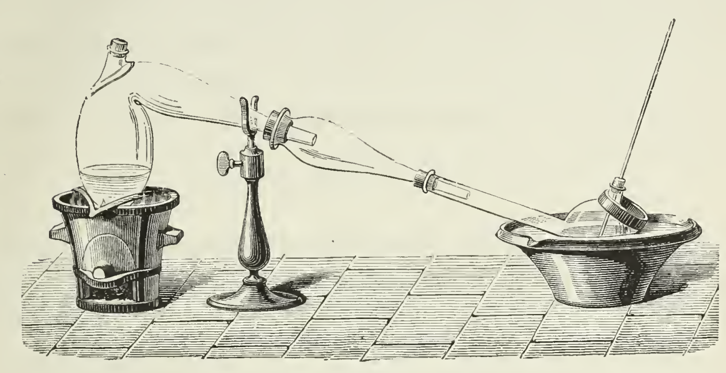


Fig. 72.

dans une capsule de platine jusqu'à consistance sirupeuse l'acide phosphorique qui reste dans la cornue; mais cet acide renferme toujours une certaine quantité d'ammoniaque. On obtient par refroidissement des cristaux déliquescents qui contiennent trois équivalents d'eau :

$$PhO^5,3HO.$$

Ces cristaux sont des prismes droits à base rhombe qui fondent à 41°,75. Chauffé à 212°, l'acide phosphorique se transforme en acide pyrophosphorique.

Les acides pyrophosphorique et métaphosphorique, se transformant rapidement dans l'eau en acide ordinaire, surtout quand on fait bouillir leurs dissolutions, ne peuvent évidemment pas se former dans ces circonstances.

Le perchlorure du phosphore est décomposé par un excès d'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique :

$$PhCl^5 + 8HO = PhO^5,3HO + 5HCl.$$

On fait bouillir le liquide pour chasser l'acide chlorhydrique. Mais on peut opérer plus simplement.

En présence du phosphore, le chlore décompose l'eau; il se produit

de l'acide chlorhydrique et un composé oxygéné du phosphore. Si le chlore est en excès, c'est de l'acide phosphorique qui prend naissance. C'est ce que l'on réalise en faisant passer un courant de chlore dans du phosphore fondu sous l'eau.

219. **Acide pyrophosphorique,** $PhO^5,2HO$ ($Ph^2O^7H^4$). — On prépare d'abord du pyrophosphate de plomb en mélangeant deux dissolutions de pyrophosphate de soude[1] et d'acétate de plomb. Le sel de plomb, mis en suspension dans l'eau, est traité par l'hydrogène sulfuré; il se produit du sulfure de plomb en même temps qu'il se forme de l'acide pyrophosphorique :

$$PhO^5,2PbO + 2SH = 2PbS + PhO^5,2HO.$$

La dissolution de cet acide, convenablement concentrée, peut donner, d'après M. Péligot, des cristaux dont la formule est

$$PhO^5,2HO.$$

220. **Acide métaphosphorique,** PhO^5,HO (PhO^3H). — Si l'on chauffe fortement les acides précédents, on les transforme en acide métaphosphorique. Ordinairement on le prépare en calcinant au rouge, dans un creuset de platine, du phosphate d'ammoniaque du commerce ($2AzH^4O,HO,PhO^5$). On obtient une masse vitreuse, volatile à une haute température, qui retient toujours un équivalent d'eau. C'est également cet acide qui prend naissance tout d'abord quand on dissout dans l'eau l'acide phosphorique anhydre.

L'acide métaphosphorique ou acide phosphorique vitreux absorbe rapidement l'humidité; coulé en bâtons cylindriques ou en petites sphères, on l'emploie pour dessécher les gaz, à l'exclusion de l'acide phosphorique anhydre.

ACIDE PHOSPHOREUX

$$PhO^3 = 55$$
$$Ph^2O^3 = 110$$

221. Lorsqu'il est anhydre, il est sous forme d'une poudre blanche volatile très avide d'eau, comme l'acide phosphorique; mais on peut facilement le distinguer par sa combustibilité; cette propriété pouvait naturellement se prévoir; *produit de combustion incomplète,* l'acide

[1] Le pophyrosphate de soude est obtenu en desséchant le phosphate de soude du commerce $2NaO,HO,PhO^5 + 24HO$ et le calcinant au rouge.

phosphoreux est nécessairement combustible; il donne en brûlant de l'acide phosphorique.

Nous avons vu déjà (209) qu'il se produit quand on fait passer un courant d'air sec sur du phosphore à une basse température. On peut également l'obtenir en chauffant du phosphore dans un tube étroit ouvert par un bout. Le phosphore brûle avec peu d'éclat, en donnant naissance à ce produit.

ACIDE PHOSPHOREUX HYDRATÉ

$PhO^3,3HO$
$Ph\Theta^3H^3$

222. **Préparation.** — On l'obtient à l'état de pureté en décomposant par l'eau le protochlorure de phosphore :

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HCl$$

Il suffit de faire bouillir la dissolution étendue des deux acides pour chasser l'acide chlorhydrique.

223. **Propriétés principales.** — L'acide phosphoreux est un corps très avide d'oxygène. On peut constater sa faculté réductrice ou désoxydante en le faisant agir sur la dissolution d'acide sulfureux; à l'aide de la chaleur, il y produit un précipité de soufre et se transforme en acide phosphorique. Il réduit les sels d'or, d'argent et de mercure. Si l'on évapore convenablement l'acide phosphoreux, il donne par refroidissement un hydrate cristallisé ($PhO^3,3HO$); mais si l'on vient à le chauffer trop fortement, cet hydrate se décompose en hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, qui se dégage, et en acide phosphorique :

$$4(PhO^3,3HO) = PhH^3 + 3(PhO^5,3HO).$$

Cet acide, introduit dans un appareil à hydrogène, se transforme en hydrogène phosphoré par une réaction analogue à celle qui se produit avec l'acide arsénieux dans l'appareil de Marsh :

$$PhO^3,3HO + 6H = PhH^3 + 6HO.$$

223 *bis*. **Oxydation du phosphore à l'air humide.** — Il se produit de l'acide phosphoreux lorsque du phosphore humide s'oxyde lentement à l'air, à la température ordinaire; mais il se produit en même temps

de l'acide phosphorique résultant de l'oxydation de l'acide phosphoreux au contact prolongé de l'air.

Pour recueillir les produits d'oxydation du phosphore à l'air humide, on introduit de petits bâtons de phosphore dans des tubes de verre terminés par des pointes effilées et placées dans un entonnoir supporté par un flacon qui repose sur une assiette contenant de l'eau. On recouvre le tout d'une cloche portant deux tubulures, par lesquelles l'air peut s'introduire dans la cloche (fig. 73).

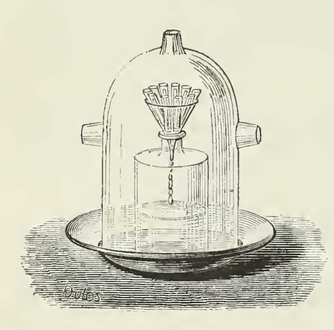


Fig. 73.

Le liquide ainsi obtenu, amené à consistance sirupeuse, présente une composition intermédiaire entre celle de l'acide phosphorique et celle de l'acide phosphoreux. On l'a considéré tout d'abord comme un acide particulier, l'*acide phosphatique* ou *hypophosphorique*. Dulong ayant remarqué qu'il donnait avec les bases un phosphate et un phosphite, l'acide phosphatique devait être une combinaison des acides phosphoreux et phosphorique ou, pour la plupart des chimistes, un mélange de ces deux acides :

$$Ph^3O^{13} = 2PhO^5,PhO^3$$

M. Salzer a repris, dans ces derniers temps, l'étude de l'acide phosphatique; il aurait réussi à isoler un acide *hypophosphorique* PhO^4 caractérisé par un sel de soude peu soluble, facile à séparer par cristallisation des phosphate et phosphite de cette base.

L'acide hypophosphorique serait bibasique.

L'hypophosphate de soude $PhO^4NaO,HO + 3H^2O^2$ s'obtiendrait directement en soumettant à l'oxydation lente du phosphore en partie plongé dans une solution de sel marin au centième. Un excès de soude le transforme en sel neutre :

$$PhO^4,2NaO.$$

Pour obtenir l'acide, on transforme l'hypophosphate acide de soude en sel de plomb, que l'on met en suspension dans l'eau et que l'on décompose par un courant d'hydrogène sulfuré.

L'acide est inaltérable à l'air. Les acides sulfurique et azotique déterminent son dédoublement à l'ébullition. L'azotate d'argent produit

dans la dissolution un précipité blanc qui ne noircit pas par l'ébullition.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX

PhO,3HO

PhO^2H^3

224. **Préparation.** — On prépare l'acide hypophosphoreux en décomposant une dissolution d'hypophosphite de baryte par l'acide sulfurique, que l'on verse goutte à goutte jusqu'à précipitation complète. Pour obtenir l'acide cristallisé, après avoir séparé par filtration le sulfate de baryte, on évapore la dissolution à une température qui ne doit pas dépasser 130°. Le liquide refroidi à 0° cristallise en une masse lamelleuse blanche. Les cristaux fondent à + 17°,4 et le liquide reste facilement en surfusion (Thomsen). Quant à l'hypophosphite, on le produit en faisant bouillir du phosphore avec de la baryte ou mieux du sulfure de baryum :

$$4Ph + 3BaS + 12HO = 3(BaO.2HO,PhO) + 3SH + PhH^3.$$

225. **Propriétés principales.** — Comme le précédent, on ne peut lui enlever l'eau qu'il contient sans le décomposer; il donne comme lui, sous l'influence de la chaleur, de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable et de l'acide phosphorique. Il est très avide d'oxygène ; aussi peut-il décomposer à chaud l'acide sulfurique, en produisant de l'acide sulfureux et du soufre. Il réduit également les dissolutions de beaucoup d'oxydes métalliques. Comme l'acide phosphoreux, il se transforme en hydrogène phosphoré PhH^3 quand on l'introduit dans un appareil à hydrogène. Chauffé légèrement avec les sels de cuivre, il donne un précipité brunâtre dont la composition est représentée par la formule

$$Cu^2H$$

d'après M. Wurtz, qui l'a découvert. Cet hydrure de cuivre n'a pas l'apparence métallique des hydrures de potassium. de sodium ou de palladium. D'après M. Berthelot, ce serait un composé complexe renfermant toujours un peu de phosphore et d'oxygène.

Cette réaction, quelle que soit la nature de ce composé, permet de distinguer facilement l'acide hypophosphoreux de l'acide phosphoreux.

226. **Constitution des acides phosphoreux et hypophosphoreux.**

— L'acide phosphoreux, en s'unissant aux bases, fournit deux espèces de sels représentés par les formules :

$$2MO,HO,PhO^3 \quad \text{et} \quad MO,2HO,PhO^3.$$

Deux équivalents d'eau y jouent donc le rôle d'eau basique, mais on n'a pu remplacer jusqu'ici le troisième équivalent d'eau par un équivalent de base. L'acide phosphoreux est donc un acide bibasique.

L'acide hypophosphoreux ne se combine jamais qu'à un équivalent de base, et ses sels ont pour formule typique :

$$MO,2HO,PhO.$$

Il est donc monobasique; mais, de plus, tous ses sels contiennent deux équivalents d'eau qu'on ne peut ni remplacer par une base, ni leur enlever sans les décomposer en phosphates et en phosphure d'hydrogène.

M. Wurtz, à qui l'on doit la connaissance de ces faits, considère l'eau existant *nécessairement* dans les sels de ces deux acides comme faisant partie intégrante de l'acide lui-même; de telle sorte que les acides phosphoreux et hypophosphoreux sont des acides hydrogénés comme ceux de la chimie organique; dans cette hypothèse ingénieuse, la formule des phosphites devient :

$$2MO,PhO^4H \quad \text{ou} \quad MO,HO,PhO^4H;$$

et celle des hypophosphites :

$$MO,PhO^3H^2.$$

Les formules des acides sont alors :

$$\underset{\text{Acide phosphoreux.}}{PhO^4H,2HO} \quad \text{et} \quad \underset{\text{Acide hypophosphoreux.}}{PhO^3H^2,HO.}$$

PHOSPHURES D'HYDROGÈNE

227. On connaît trois phosphures d'hydrogène : un phosphure solide, un phosphure liquide, depuis les recherches de M. P. Thenard, et un phosphure gazeux.

1° *Phosphure solide.* — Le phosphure Ph^2H est un solide jaunâtre, peu altérable à l'air; il se produit toutes les fois que le phosphure liquide se décompose.

2° *Phosphure liquide.* — Le phosphure PhH^2 est un liquide très volatil, d'une inflammabilité remarquable; il suffit d'introduire une petite quantité de la vapeur de ce corps dans un gaz combustible pour le rendre spontanément inflammable. Ce liquide se décompose facilement, sous des influences diverses, en phosphure solide et en phosphure gazeux, PhH^3, d'après l'équation :

$$5PhH^2 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

3° *Phosphure gazeux.* — Le phosphure gazeux, PhH^3, est tantôt spontanément inflammable, tantôt inflammable à 100° seulement, suivant le mode de préparation employé pour l'obtenir; quand il s'enflamme de lui-même à l'air, on peut être assuré, ainsi que l'a montré M. P. Thenard, qu'il contient du phosphure liquide. On voit en effet ce dernier se déposer quand on fait passer le gaz spontanément inflammable dans un tube convenablement refroidi. Il nous sera facile d'interpréter, à l'aide de ces remarques préliminaires, les faits singuliers en apparence que l'on rencontre à chaque instant dans l'histoire de l'hydrogène phosphoré gazeux.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX

Phosphure spontanément inflammable. — Ce gaz a été découvert en 1783 par Gengembre; on le prépare encore aujourd'hui par le procédé indiqué par ce chimiste.

228. **Préparation.** — On fait une bouillie assez épaisse avec de la chaux et de l'eau, on y ajoute environ le dixième de son poids de phosphore coupé sous l'eau en très petits morceaux. On introduit le tout dans un petit ballon en verre, que l'on achève de remplir à peu près complètement avec de la chaux éteinte en poudre (*fig.* 74). On y adapte ensuite un tube abducteur et l'on chauffe doucement; bientôt le gaz se dégage. Les premières bulles s'enflamment au contact de l'air contenu dans l'appareil, en produisant une petite explosion. Si l'on n'avait eu la précaution d'ajouter de la chaux en poudre pour achever de remplir l'appareil, l'explosion produite eût brisé le ballon; on diminuera encore les risques de rupture en chauffant doucement d'abord, de manière à

ne produire que de très petites bulles de gaz au commencement de l'opération. Au bout de quelques instants, le phosphure s'enflamme à l'extrémité du tube abducteur; on le plonge alors sous l'eau et on recueille le gaz dans des éprouvettes[1]. On l'essaye de temps en temps, et l'on arrête l'opération dès qu'il cesse d'être spontanément inflammable. La théorie de cette préparation est très simple. Le phosphore, en présence de la chaux, décompose l'eau (comme le zinc la décompose en présence de l'acide sulfurique). L'oxygène se porte sur une partie du phosphore et produit de l'acide hypophosphoreux, qui forme avec la chaux de l'hypophosphite de chaux. L'hydrogène, se combinant au phosphore, donne de l'hydrogène phosphoré gazeux et de l'hydrogène phosphoré liquide; toutefois une portion de ce gaz se dégage à l'état de liberté. On obtient donc en réalité un mélange d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable et d'hydrogène libre. La proportion de ce dernier augmente rapidement; cela tient à la tendance des hypophosphites à se transformer en phosphites et même en phosphates, quand on chauffe leurs dissolutions, surtout en présence d'un excès d'alcali; l'eau se trouve alors décomposée pour donner l'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'hypophosphite, et de l'hydrogène libre se dégage.

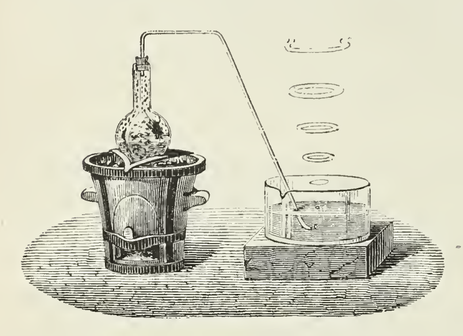


Fig. 74.

Les formules suivantes rendent compte de la production de l'hydrogène libre et des hydrogènes phosphorés dans la première partie de l'opération :

$$Ph + CaO + 3HO = PhO,CaO,2HO + H$$
$$3Ph + 2CaO + 6HO = 2(PhO,CaO,2HO) + PhH^2$$
$$4Ph + 3CaO + 9HO = (3PhO.CaO.2HO) + PhH^3.$$

En remplaçant la chaux par une dissolution concentrée de potasse, on obtient un gaz plus pur, mais qui contient encore 3 ou 4 pour 100 d'hydrogène libre.

[1] Il ne faut pas plonger l'extrémité du tube dans l'eau avant d'avoir chauffé, car le gaz qui se dégage, absorbant l'oxygène de l'air contenu dans l'appareil, il y aurait absorption de l'eau de la cuve.

On obtient encore le gaz spontanément inflammable en décomposant le phosphure de calcium par l'eau (fig. 75). Il se forme de la chaux et du phosphure liquide, dont la majeure partie se décompose spontanément en phosphure gazeux et en phosphure solide. La réaction de l'eau sur le phosphure de calcium se représente donc par la formule



Fig. 75.

$$PhCa^2 + 4HO = PhH^2 + 2(CaO.HO).$$

229. **Propriétés principales.** — Le phosphure préparé par ces divers procédés a une odeur d'ail très prononcée. Il a la propriété de s'enflammer spontanément à l'air, en produisant une couronne de fumée blanche d'acide phosphorique qui va en s'élargissant à mesure qu'elle s'élève. On ne réussit bien l'expérience que dans un air tranquille. Si on abandonne ce gaz à lui-même sur la cuve à eau, à la lumière diffuse, il perd bientôt la propriété d'être inflammable à la température ordinaire; on observe que les parois de l'éprouvette qui contenait le gaz se sont recouvertes d'une couche jaunâtre de phosphure solide Ph^2H, provenant de la décomposition spontanée du phosphure liquide. M. Graham a montré que des traces d'huile de naphte produisaient le même effet; on arrive au même résultat avec 1/20 de gaz acide chlorhydrique, 1/20 d'hydrogène sulfuré et 1 volume de gaz oléfiant.

230. **Phosphure non spontanément inflammable.** — On prépare le phosphure gazeux non spontanément inflammable en décomposant par la chaleur les acides hypophosphoreux et phosphoreux. Mais on l'obtient plus commodément en décomposant le phosphore de calcium par l'acide chlorhydrique.

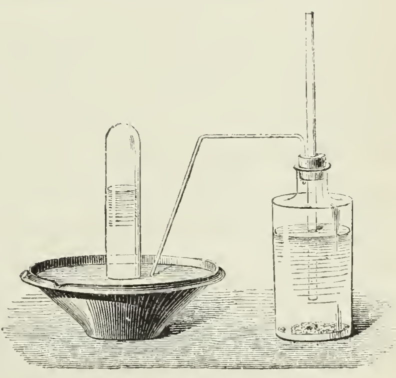


Fig. 76.

On se sert (*fig.* 76) d'un flacon à deux tubulures presque rempli d'acide chlorhydrique du commerce[1]. L'une des tubulures est munie d'un large tube par lequel on introduit les bâtons de phosphure de calcium. L'autre tu-

[1] S'il restait trop d'air dans le flacon et que l'hydrogène spontanément inflammable ne fût pas entièrement décomposé, il y aurait explosion.

bulure est munie d'un tube abducteur qui conduit le gaz sur la cuve à eau.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes : l'acide chlorhydrique décompose le phosphure de calcium en chlorure de calcium et phosphure d'hydrogène liquide :

$$PhCa^2 + 2HCl = PhH^2 + 2CaCl,$$

mais ce phosphure liquide, en présence de l'acide chlorhydrique, se dédouble aussitôt en phosphure gazeux et phosphure solide qui se dépose dans le liquide :

$$5PhH^2 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

231. **Hydrogène phosphoré gazeux pur.** — Ces divers procédés ne donnent jamais de gaz absolument exempt d'hydrogène ; s'il s'agit de préparer de l'hydrogène phosphoré gazeux parfaitement pur, on emploiera un des procédés suivants :

1° Le phosphore gazeux d'hydrogène, débarrassé de toute trace de phosphure liquide par son passage à travers de l'acide chlorhydrique, est absorbé par une dissolution, refroidie à 0°, de sous-chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique, et donne un composé cristallisé $Cu^2Cl\,PhH^3$. Un excès de gaz fait disparaître les cristaux et la solution ainsi obtenue, chauffée dans un petit ballon suivi d'un flacon laveur destiné à absorber l'acide chlorhydrique entraîné, laisse dégager de l'hydrogène phosphoré gazeux parfaitement pur (Riban).

2° On décompose, par une solution alcaline, l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré PhH^3HI. On introduit ce corps avec du verre pilé dans un petit ballon, et on fait tomber goutte à goutte, par un tube à entonnoir, une solution de potasse. Ce procédé de préparation est analogue à celui que l'on a employé pour préparer le gaz ammoniac.

232. **Propriétés principales.** — L'hydrogène phosphoré gazeux non spontanément inflammable s'enflamme à 100°, il a la même odeur que le phosphure de Gengembre. Il est peu soluble dans l'eau, sa densité est 1,184. Tous les deux réduisent les dissolutions métalliques de cuivre, d'argent, etc. On utilise cette propriété pour l'analyse du mélange d'hydrogène libre et de phosphure d'hydrogène que l'on obtient le plus souvent dans les divers modes de préparation de ce corps. Une dissolution de sulfate de cuivre permet d'absorber le phosphure d'hydrogène, l'hydrogène reste alors à l'état de pureté.

233. **Analyse.** — Comme le gaz ammoniac, l'hydrogène phosphoré gazeux renferme une fois et demie son volume d'hydrogène. C'est ce que M. Dumas a démontré en chauffant dans une cloche courbe un volume déterminé de ce gaz avec du cuivre métallique. Il se forme du phosphure de cuivre, et l'hydrogène est mis en liberté.

On peut déduire de cette expérience la composition de l'hydrogène phosphoré. En effet, si de

	1,184	densité du phosphure gazeux,
on retranche.	0,103	densité et demie de l'hydrogène.
il reste . . .	1,081	quart de densité de la vapeur de phosphore.

Par conséquent, 4 volumes d'hydrogène phosphoré contiennent 6 volumes d'hydrogène et 1 volume de phosphore.

On en déduit facilement la composition en centièmes :

Hydrogène.	8,57
Phosphore	91,43
	100,00

234. **Analogies chimiques.** — Le phosphure gazeux a des propriétés alcalines qui l'ont fait rapprocher de l'ammoniaque. On peut en effet le combiner avec l'acide iodhydrique, il produit alors une combinaison cristallisée en cubes magnifiques que l'eau en excès détruit, en en dégageant de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. Nous ferons remarquer que cette combinaison correspond, par sa composition et sa forme cristalline, à l'iodhydrate d'ammoniaque. Sa formule est :

$$PhH^3,IH.$$

Pour obtenir cette combinaison, il suffit de mettre les deux gaz en présence, à volumes égaux, sur la cuve à mercure. Mais, ce corps pouvant servir à préparer de l'hydrogène phosphoré gazeux parfaitement pur, nous indiquerons, en étudiant les iodures de phosphore, un mode de préparation qui permet de l'obtenir en plus grande quantité.

On obtient également la combinaison de l'hydrogène phosphoré avec l'acide bromhydrique, en mélangeant les deux gaz à volumes égaux sur la cuve à mercure.

L'hydrogène phosphoré gazeux ne se combine pas avec l'acide chlorhydrique à la température ordinaire et sous la pression de l'atmo-

sphère. Mais on obtient cette combinaison en cristaux cubiques en refroidissant vers — 30° le mélange à volumes égaux des deux gaz ou en comprimant ce même mélange dans le tube de l'appareil Cailletet à 20 atmosphères, à la température de 14° ; les cristaux disparaissent dès que la pression diminue (Ogier).

L'hydrogène phosphoré est absorbé par les chlorures d'antimoine et autres chlorures anhydres, avec lesquels il forme des combinaisons analogues à celles que le gaz ammoniac produit dans les mêmes circonstances. Ces analogies du phosphure gazeux et de l'ammoniaque, et d'autres encore tirées de la comparaison des bases phosphorées et des ammoniaques composées, ont conduit les chimistes à les représenter par les formules semblables,

$$PhH^3 \quad \text{et} \quad AzH^3,$$

qui correspondent à 4 volumes, si l'on convient que H représente 2 volumes.

Il faut toutefois remarquer que Ph ne représente que 1 volume de vapeur de phosphore, tandis que Az représente 2 volumes d'azote. Ordinairement les quantités de matière qui se remplacent dans les composés analogues correspondent à des volumes égaux. Il y a donc là une anomalie que les recherches récentes sur la densité des vapeurs n'ont pas fait disparaître.

PHOSPHURE LIQUIDE

Ph^2H

235. **Préparation.** — L'appareil dont on se sert pour préparer ce phosphure se compose d'un flacon à trois tubulures, de 1 litre environ de capacité, contenant de l'eau chaude (*fig.* 77). La tubulure du milieu porte un tube droit, aussi large que possible, par lequel on introduira le phosphure de calcium ; l'une des tubulures latérales est fermée par un bouchon que traverse un tube recourbé dont une des parties est refroidie par un mélange de glace et de sel ; l'autre tubulure porte un tube abducteur qui plonge dans l'eau. On maintient vers 40° la température de l'eau du flacon, en le plaçant dans un bain-marie chauffé sur un fourneau.

On expulse l'air de l'appareil par un courant d'acide carbonique que l'on fait pénétrer par l'extrémité d'un tube recourbé F ; on évite ainsi les explosions que produiraient les premières bulles d'hydrogène phos-

phoré en s'enflammant dans l'air du flacon; puis on ferme cette extrémité avec un bouchon de cire. On introduit alors rapidement les morceaux de phosphure de calcium dans l'appareil (250 grammes en 20 minutes environ); l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable chasse l'acide carbonique et se dégage par le tube abducteur; quand le dégagement est bien établi, on retire le bouchon de cire, le gaz traverse alors le tube refroidi et y condense la majeure partie de l'hydrogène liquide et de l'eau qu'il contient; celle-ci y prend l'état solide et finit par

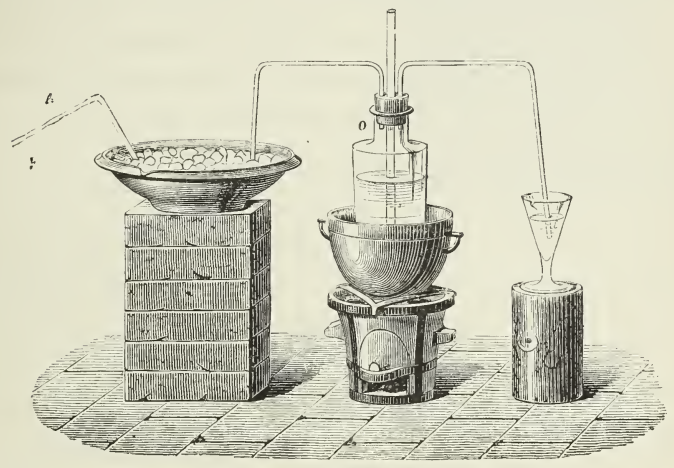


Fig. 77.

obstruer l'appareil; mais alors le tube abducteur sert de nouveau au dégagement du gaz. On ferme à la lampe l'extrémité F du tube recourbé, qu'on retire du flacon en bouchant rapidement l'ouverture O avec le doigt recouvert d'une plaque de caoutchouc. On empêche ainsi l'inflammation du liquide contenu dans le tube, et le caoutchouc garantit le doigt. On fait alors écouler le liquide dans l'ampoule AF, et l'on ferme le tube en A à la lampe, si l'on veut conserver le liquide. Ajoutons qu'il est nécessaire d'effectuer ces opérations dans un lieu obscur.

236. **Propriétés.** — Liquide incolore, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther, qu'un froid de — 20° ne solidifie pas. Rapidement décomposable, sous l'influence des rayons solaires, en phosphure solide et en phosphure gazeux (228), il éprouve à la longue la même décomposition dans des tubes fermés, à l'abri de toute lumière, et instantanément sous l'influence des acides, et notamment de l'acide chlorhydrique.

Il brûle spontanément à l'air avec une flamme très éclairante, en

donnant de l'acide phosphorique et de la vapeur d'eau ; il communique cette propriété non seulement au phosphure gazeux, mais à tous les gaz combustibles, parce qu'en brûlant à l'air il les enflamme à leur tour.

PHOSPHURE SOLIDE

Ph^2H.

237. **Préparation.** — Il se produit, ainsi que l'a remarqué, le premier, Leverrier, quand on abandonne sur l'eau des éprouvettes remplies de phosphure gazeux spontanément inflammable : mais si l'on veut en obtenir de notables quantités, on fera passer un courant de phosphure gazeux spontanément inflammable dans une éprouvette à pied contenant de l'acide chlorhydrique du commerce. Il faut, pour éviter les obstructions, faire d'abord plonger le tube abducteur dans une petite quantité de mercure qui recouvre le fond de l'éprouvette; on verse ensuite l'acide chlorhydrique sur le mercure. Le gaz, en traversant l'acide, y dépose une poudre jaune, qu'on lave avec de l'eau tant qu'elle est acide; il ne reste plus qu'à la faire sécher à 100°.

238. **Propriétés.** — Matière jaune, insoluble dans l'eau et l'alcool, inflammable à 100°, et décomposable par la chaleur, au-dessus de 180°, en phosphore et hydrogène.

239. **Préparation du phosphure de calcium.** — Comme on emploie ce corps dans la préparation des hydrogènes phosphorés, nous indiquerons les procédés qui permettent de l'obtenir avec facilité. On introduit dans une cloche courbe du phosphore sec, puis de la chaux vive qui remplit toute la partie droite de la cloche (*fig* 78) : on chauffe d'abord celle-ci au rouge sombre sur une petite grille, puis on distille le phosphore, qui se combine à la chaux, en donnant un mélange de phosphate de chaux et de phosphure de calcium [1]. Ce dernier, qui intervient seul dans les réactions, a pour formule $PhCa^2$.

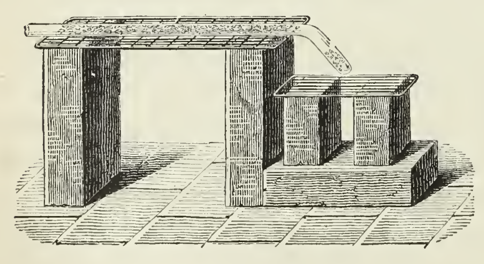


Fig. 78.

[1] Voir, pour la formule de la réaction, le chapitre des problèmes (Problèmes exigeant l'emploi des équations).

Si l'on voulait obtenir de grandes quantités de phosphure de calcium, on se servirait de la disposition suivante, imaginée par M. P. Thenard. On met dans le fond d'un creuset du phosphore, et au-dessus des bâtons de craie transformés en chaux par une forte calcination (*fig.* 79). Le creuset traverse en partie la grille d'un fourneau, de manière que le phosphore soit dans le cendrier; on entoure le creuset de charbon noir et on met le feu par-dessus. La chaux s'échauffe d'abord, et le phosphore ne distille que lorsque toute la masse est portée au rouge; il convient même, pour activer la distillation, de chauffer légèrement le dessous du creuset avec quelques charbons ardents. La transformation de la chaux en phosphure est complète quand les bâtons sont très durs et que leur cassure est d'un rouge brique foncé.

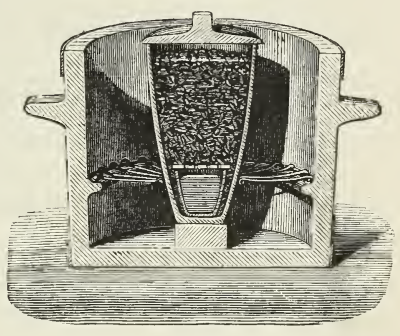


Fig. 79.

Le phosphure de calcium est un mélange de phosphure et de phosphate de chaux; mais on peut négliger, pour l'explication des faits, le phosphate qui n'a aucune influence sur les réactions.

CHAPITRE VI

ARSENIC. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS ET HYDROGÉNÉS DE L'ARSENIC

ARSENIC

As = 75. . . . . . . 1 vol.

240. **Préparation.** — On l'obtient dans les laboratoires en distillant un mélange d'acide arsénieux et de charbon; on le prépare en grand en chauffant en vases clos du mispickel, composé très répandu dans la nature, et qui est un arsenic-sulfure de fer ($FeAs,FeS^2$). Ce corps se décompose par la chaleur en protosulfure de fer FeS et en arsenic qui se volatilise. On distille de nouveau cet arsenic avec un peu de charbon pour le purifier.

241. **Propriétés.** — Gris d'acier très brillant, d'une structure cristalline et lamellaire; sa densité est 5,63. Il est cassant; il perd son éclat au contact de l'air et devient noir. Il se volatilise vers le rouge sombre, sans entrer en fusion; par un refroidissement ménagé, sa vapeur se condense en donnant des rhomboèdres brillants. La densité de cette vapeur est 10,37. On peut le liquéfier, en le chauffant dans un tube fermé sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère. On fait cette expérience dans un tube de verre épais et peu fusible, fermé aux deux bouts, que l'on entoure d'un canon de fusil dans la partie la plus chauffée, afin d'empêcher le verre de se gonfler sous l'influence de la pression intérieure exercée par la vapeur d'arsenic.

242. **Propriétés chimiques.** — L'arsenic chauffé au contact de l'air se transforme en une matière blanche cristallisable (acide arsénieux AsO^3), en répandant une odeur d'ail caractéristique. Il se combine

directement au soufre, au chlore, à la plupart des métaux. Les corps oxydants le transforment d'abord en acide arsénieux, puis en acide arsénique AsO^5.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ARSENIC

On ne connaît que deux acides de l'arsenic; ils correspondent à l'acide phosphoreux et à l'acide phosphorique.

L'acide arsénique est connu à l'état anhydre AsO^5 ($As\Theta^5$) et à l'état hydraté. L'hydrate $AsO^5,3HO$ ($As\Theta^4H^3$) est comparable à l'hydrate phosphorique $PhO^5,3HO$ ($Ph\Theta^4H^3$).

L'acide arsénieux n'est connu qu'à l'état anhydre, AsO^3 ($As^2\Theta^3$). Les corps anhydres sont formés à partir de l'arsenic et de l'oxygène avec les dégagements de chaleur suivants :

$As + O^3 = AsO^3$ . . . . + 77^{cal},3
$As + O^5 = AsO^5$ . . . . + 109 ,9

Il est à remarquer que le premier se forme seul dans la combustion de l'arsenic dans l'oxygène.

ACIDE ARSÉNIQUE

$AsO^5 = 115$
$As^2\Theta^5 = 230$

243. **Préparation.** — On fait bouillir de l'arsenic, ou mieux de l'acide arsénieux avec de l'acide azotique concentré ou avec de l'eau régale composée de 12 parties d'acide azotique de densité 1,25 et de 1 partie d'acide chlorhydrique de densité 1,2, pour 4 parties d'acide arsénieux ; en évaporant à siccité et chauffant jusqu'au rouge sombre, on obtient l'acide anhydre ; celui-ci, dissous et convenablement évaporé, donne trois acides arséniques hydratés correspondants aux trois acides phosphoriques.

1° *Acide anhydre.* — Masse blanche et pesante, se dissolvant lentement mais en grande quantité dans l'eau. Il fond au rouge, puis se décompose en oxygène et acide arsénieux, à une température plus élevée.

2° *Acides hydratés.* — La dissolution d'acide arsénique donne d'abord des cristaux volumineux très déliquescents, solubles dans l'eau

avec abaissement de température, dont la composition est représentée par la formule

$$AsO^5,3HO + HO.$$

On peut enlever par la chaleur un équivalent d'eau d'hydratation à cet acide, et l'on obtient l'acide tribasique $AsO^5,3HO$ en cristaux déliés qui se dissolvent facilement dans l'eau, mais sans abaissement de température.

C'est également par l'action ménagée de la chaleur qu'on obtient les acides $AsO^5,2HO$ (entre 140 et 180°) et AsO^5,HO (vers 206°), qui correspondent par leur composition aux acides pyrophosphorique et métaphosphorique, mais qui ne fournissent pas comme eux de sels particuliers.

Le premier cristallise en prismes droits, durs et brillants, très solubles; le second est en paillettes nacrées, peu solubles à froid, mais solubles à chaud.

Ces acides, en contact avec l'eau, se transforment à la longue en acide arsénique tribasique hydraté :

$$AsO^5,3HO + HO.$$

Si l'on dissout en effet dans l'eau un quelconque de ces hydrates, que l'on sature par une base, et qu'on verse une dissolution de nitrate d'argent, on obtient un précipité rouge brique d'arséniate tribasique d'argent $3AgO,AsO^5$, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique, insoluble dans l'acide acétique.

Enfin au rouge sombre le dernier équivalent d'eau est éliminé et l'on a l'acide anhydre.

244. **Propriétés chimiques.** — L'acide arsénique est un poison plus violent encore que l'acide arsénieux; son simple contact avec la peau produit des ulcères qui guérissent d'ailleurs sans difficulté. L'acide arsénique en dissolution est réduit par l'acide sulfureux à l'état d'acide arsénieux; il est réduit par le charbon en arsenic avec dégagement d'odeur d'ail; introduit dans l'appareil à hydrogène, il se transforme en hydrogène arsénié (249). Les arséniates sont isomorphes des phosphates tribasiques correspondants. L'acide arsénique est aujourd'hui employé en assez grande quantité dans l'impression des toiles peintes, pour faire des enlevages, et surtout dans la fabrication du rouge d'aniline.

ACIDE ARSÉNIEUX

$AsO^3 = 99$

$As^2O^3 = 198$

245. **Préparation.** — On l'obtient en grand par le grillage des minerais arsenicaux et particulièrement de l'arséniure de fer et de cobalt. Les vapeurs d'acide arsénieux qui se produisent sont condensées dans de longues cheminées; on les sublime ensuite dans des vases en fer. On obtient ainsi de l'acide blanc vitreux que l'on connaît vulgairement sous le nom d'*arsenic*, de *mort aux rats*.

246. **Propriétés.** — L'acide arsénieux est un corps solide, blanc, inodore et presque sans saveur; toutefois un morceau de cet acide, appliqué quelque temps sur la langue, lui communique une saveur âcre et nauséabonde. Il se volatilise vers le rouge, sans fondre, en donnant une vapeur inodore dont la densité est de 13,85. On l'obtient néanmoins facilement sous forme de liquide incolore, en le chauffant dans des tubes fermés.

Récemment préparé, l'acide arsénieux est vitreux; mais peu à peu il devient opaque et ressemble tout à fait à la porcelaine. L'acide vitreux a pour densité 3,738; il est trois fois plus soluble que l'acide opaque, dont la densité est 3,699; l'eau dissout à froid 1/25 du poids de ce dernier et 1/10 environ à la température d'ébullition. L'acide vitreux, dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant, laisse déposer par refroidissement des cristaux octaédriques, et la production de chacun d'eux est accompagnée d'un dégagement de lumière. Ces cristaux redissous et l'acide porcelanique ou opaque cristallisent par refroidissement dans l'acide chlorhydrique sans reproduire aucunement cet effet.

L'acide vitreux résulte d'un arrangement moléculaire stable à une température voisine de celle du point de volatilisation de l'acide arsénieux; c'est pourquoi l'acide porcelanique, chauffé vers ce point pendant quelque temps, se transforme en acide vitreux. L'acide opaque ou l'acide cristallisé en octaèdres correspond à un autre arrangement moléculaire stable à la température ordinaire. Le passage de l'état vitreux à l'état opaque ou cristallisé s'effectue en donnant lieu à une certaine quantité de chaleur latente dégagée d'ordinaire avec une telle lenteur, qu'elle est nécessairement inappréciable, mais qu'on rend sensible en dissolvant l'acide vitreux dans l'acide chlorhydrique, parce qu'alors cette chaleur soudainement dégagée au moment où se forme chaque

cristal octaédrique produit la lumière observée dans ce phénomène. L'opacité de l'acide arsénieux lentement transformé est la conséquence de la cristallisation confuse qui se produit lors de ce changement dans toute la masse primitivement vitreuse.

La forme octaédrique n'est point la seule forme cristalline que puisse affecter l'acide arsénieux, on peut aussi l'obtenir en prismes droits rhomboïdaux. C'est donc un corps dimorphe.

L'acide arsénieux sublimé lentement et condensé sur des parois froides constitue des octaèdres réguliers; on l'obtient également sous cette forme, en dissolvant un acide arsénieux quelconque dans l'eau pure ou mieux acidulée par l'acide chlorhydrique, ou enfin en exposant à l'air une dissolution d'acide arsénieux dans l'ammoniaque; à mesure que le gaz ammoniac se dégage, l'acide arsénieux se dépose en octaèdres souvent très volumineux[1].

L'acide prismatique a été trouvé pour la première fois par Wöhler dans une cheminée de condensation d'acide arsénieux; plus tard, M. Pasteur, en dissolvant dans la potasse bouillante un excès d'acide arsénieux, a obtenu par refroidissement des cristaux microscopiques d'acide prismatique. La cristallisation lente de l'acide arsénieux en excès dans une dissolution étendue d'acide sulfurique donne de beaux cristaux prismatiques (Henri Sainte-Claire Deville et Debray). On peut encore obtenir ces prismes en condensant la vapeur d'acide arsénieux sur des parois maintenues à une température d'environ 250°. Une dissolution très concentrée d'acide arsénieux dans l'eau faite en vase clos vers 250°, laisse déposer, au-dessus de 200°, de petits cristaux prismatiques, puis des cristaux octaédriques seulement, au-dessous de cette température. Il semble donc que les deux formes cristallines de l'acide arsénieux correspondent à deux états moléculaires stables à deux températures différentes (Debray); nous verrons bientôt le même fait pour le soufre (259).

247. **Propriétés chimiques.** — L'acide arsénieux est un acide faible; les oxydants le transforment en acide arsénique; les réducteurs (charbon, hydrogène), en arsenic. Introduit dans un appareil à hydrogène, il est transformé en hydrogène arsénié. Une lame de cuivre trempée dans sa dissolution se recouvre d'une couche d'arséniure de cuivre

[1] L'acide arsénieux du commerce contient ordinairement un peu d'oxyde d'antimoine, que l'on en sépare facilement par l'ammoniaque, qui ne dissout pas l'oxyde d'antimoine.

couleur de fer. L'acide arsénieux est bibasique. La dissolution aqueuse d'acide arsénieux saturée par une base donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune d'arsénite d'argent $2AgO,AsO^3$; avec le sulfate de cuivre un précipité vert d'arsénite de cuivre $2CuO,AsO^3$. La solution d'acide arsénieux dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de trisulfure AsS^3 (338). On connaît son action comme poison : il corrode et perfore rapidement les parois de l'estomac ; on combat ses funestes effets au moyen de l'oxyde de fer hydraté et de la magnésie non calcinée, qui donnent avec lui des sels insolubles. On doit en même temps provoquer les vomissements du malade, pour expulser dans les déjections la plus grande partie du poison.

A très petite dose, l'acide arsénieux peut être administré sans danger. On s'en sert ordinairement pour combattre les effets de l'asthme.

248. **Composition.** — La composition de l'acide arsénieux peut se déduire de celle du chlorure d'arsenic ; mais la considération des densités montre immédiatement qu'un volume de vapeur de cet acide contient un volume de vapeur d'arsenic et trois volumes d'oxygène. En effet :

	10,37	densité de l'arsenic
et	3,317	triple de la densité de l'oxygène
donnent	13,687	

qui est sensiblement égal à la densité de la vapeur d'acide arsénieux (13,85) trouvée par Mitscherlich.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DE L'ARSENIC

Il existe un arséniure d'hydrogène solide As^2H et un arséniure gazeux AsH^3, qui présente plus d'intérêt.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ

$AsH^3 = 78$

249. **Préparation.** — On le prépare en traitant par l'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau la combinaison de zinc et d'arsenic $AsZn^3$, que l'on obtient en fondant ensemble 3 équivalents de zinc et 1 équivalent d'arsenic. L'opération s'effectue dans l'appareil qui sert à préparer l'hydrogène (*fig.* 80) :

$$3(S^2O^6,H^2O^2) + 2AsZn^3 = 3(2ZnO,S^2O^6) + 2AsH^3.$$

Le gaz ainsi préparé renferme presque toujours un peu d'hydrogène libre, qu'on met en évidence en absorbant l'arséniure d'hydrogène par la dissolution de sulfate de cuivre.

Il se produit toutes les fois qu'on verse de l'acide arsénique ou de l'a-

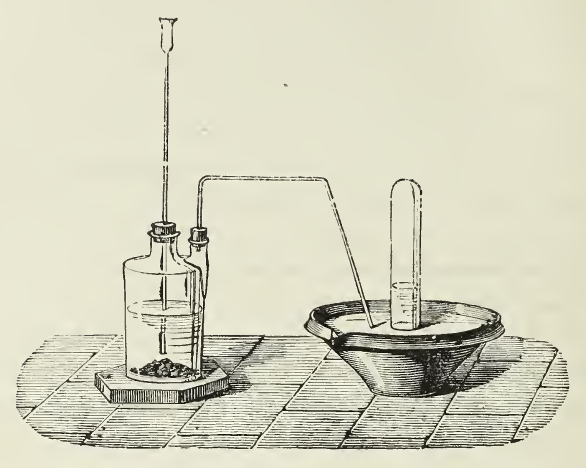


Fig. 80.

cide arsénieux dans un appareil où se dégage de l'hydrogène. Ce gaz donne donc la même réaction avec les composés oxygénés de l'azote et de l'arsenic. C'est ce que nous rappellerons au moyen des formules suivantes :

$$AsO^5 + 8H = AsH^3 + 5HO, \qquad AzO^5 + 8H = AzH^3 + 5HO.$$
$$AsO^3 + 6H = AsH^3 + 3HO, \qquad AzO^3 + 6H = AzH^3 + 3HO.$$

250. **Propriétés.** — Gaz incolore, d'odeur alliacée, très vénéneux, pouvant se liquéfier à — 40° en un liquide ressemblant à l'éther ; sa densité est 2,69.

Il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme blanche livide, en produisant de l'eau et de l'acide arsénieux. Si on le fait passer à travers un tube de verre porté au rouge naissant, il est complètement décomposé en hydrogène et en arsenic qui se dépose sous forme d'anneau miroitant dans le tube. Comme l'hydrogène phosphoré, avec lequel il a les plus grandes ressemblances, il est absorbé par les dissolutions des sels de cuivre, de mercure, d'argent, d'or et de platine. Ces trois derniers métaux sont mis en liberté et il se forme de l'acide arsénique.

Le cuivre donne un arséniure de cuivre ; le bichlorure de mercure est seulement ramené à l'état de protochlorure.

L'hydrogène arsénié est formé à partir des éléments avec une absorption de —36 ^{cal}, 7 (Ogier). C'est donc un corps explosif. M. Berthelot l'a fait détoner sous l'influence de l'explosion d'une petite capsule de fulminate de mercure et il s'est résolu entièrement en ses éléments.

Si on compare sa chaleur de formation à celle des hydrures d'azote et de phosphore, on trouve :

$Az + H^3 = AzH^3$	$+ 12^{cal},2$
$Ph + H^3 = PhH^3$	$+ 11\ \ ,6$
$As + H^3 = AsH^3$	$- 36\ \ ,7$

251. **Composition.** — 4 volumes de ce gaz contiennent 1 volume de vapeur d'arsenic et 6 volumes d'hydrogène. Son analyse se fait exactement de la même manière que celle de l'hydrogène phosphoré (233).

252. **Arséniure solide,** As^2H. — La décomposition par l'eau des arséniures alcalins donne une poudre brune qui paraît être un arséniure solide (Gay-Lussac et Thenard). Davy a obtenu le même composé en se servant de l'arsenic comme électrode négative dans la décomposition de l'eau. D'après M. Blondlot le zinc se recouvrirait d'une couche d'hydrure solide, toutes les fois que l'on introduit dans l'appareil de Marsh, en même temps que la liqueur arsénieuse, de l'acide azotique ou un azotate. Un alliage de 1 partie d'arsenic et 5 de zinc, traité par l'acide chlorhydrique, en fournit environ 3 millièmes de son poids.

C'est une poudre d'un rouge brun, décomposable à 200° en arsenic et hydrogène, que l'acide azotique fumant enflamme. Le chlore, le brome et l'iode le décomposent avec incandescence en donnant des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique et des chlorure, bromure ou iodure d'arsenic.

EMPOISONNEMENT PAR L'ACIDE ARSÉNIEUX

253. **Recherche de l'arsenic.** — Un grand nombre d'empoisonnements sont causés par l'acide arsénieux. On comprend alors la nécessité de posséder une méthode sûre et précise pour reconnaître ce corps dangereux.

Ordinairement l'empoisonnement provoque des vomissements abondants, qui expulsent la majeure partie de l'acide arsénieux de l'esto-

mac. Il faut donc, quand on a ces matières à sa disposition, y rechercher le poison; un examen attentif permet, dans la plupart des cas, d'y reconnaître la présence de grains blancs d'acide arsénieux que leur peu de solubilité a laissés à l'état solide au milieu des liquides de l'estomac. Ces grains sont lavés avec de l'éther pour les dépouiller de toute matière grasse, puis ils sont soumis aux essais suivants :

1° Quelques grains projetés sur un charbon ardent laissent dégager l'odeur d'ail caractéristique, qui se produit toutes les fois qu'on réduit l'acide arsénieux ou qu'on oxyde l'arsenic.

2° Ces grains se dissolvent facilement dans l'eau chaude aiguisée d'acide chlorhydrique; la dissolution incolore, traitée par l'acide sulfhydrique, donne immédiatement un précipité jaune de sulfure d'arsenic (AsS^3), que l'on reconnaît en le chauffant dans un tube fermé avec un mélange de carbonate de soude et de cyanure de potassium. Il se dégage dans ce cas de l'arsenic métallique qui vient se condenser sous forme d'anneau miroitant sur les parois supérieures du tube.

Cet anneau sera l'objet d'un examen spécial que nous indiquerons tout à l'heure.

Mais souvent les matières vomies ont disparu, et la mort peut avoir suivi l'empoisonnement. Il faut alors rechercher dans l'estomac, dans les liquides qui y sont contenus et dans la vessie, les traces du poison. On prend une portion des viscères à examiner et on les chauffe dans une petite capsule avec de l'acide sulfurique concentré, bien exempt d'arsenic. La substance organique se carbonise et se transforme en une matière noire brillante qui contient tout l'arsenic. On y ajoute une petite quantité d'acide azotique pur afin d'oxyder l'arsenic qui pourrait être réduit et transformer l'acide arsénieux en acide arsénique plus soluble, puis on traite la matière par l'eau distillée. Ce liquide doit rester incolore si toute la matière organique est détruite; elle est colorée en jaune dans le cas contraire; et il est alors nécessaire de recommencer la calcination.

La liqueur incolore est divisée en deux parties : on traite l'une d'elles par l'acide sulfhydrique pour obtenir le sulfure jaune d'arsenic : mais ici, comme l'arsenic est à l'état d'acide arsénique, la précipitation est lente; elle n'est même complète qu'après un ou deux jours. L'autre portion est traitée dans l'appareil de Marsh, modifié par la Commission de l'Académie des sciences.

254. **Appareil de Marsh.** — C'est un appareil à hydrogène, dans lequel le gaz qui se dégage traverse d'abord un tube à boule, puis un tube

assez large rempli d'amiante ou de coton cardé, et enfin un tube assez long et effilé par lequel il s'échappe dans l'atmosphère (*fig.* 81). L'hydrogène préparé à la manière ordinaire entraîne toujours avec lui un peu de liquide contenant du sulfate de zinc, qui pourrait troubler les résultats de l'expérience, la majeure partie du liquide se condense dans la boule, le reste est retenu par l'amiante à travers lequel le gaz est obligé de se tamiser. Quand l'air est expulsé de l'appareil, on chauffe le tube effilé en un point où on l'a entouré d'une feuille mince de cuivre, afin qu'il ne se déforme pas sous l'influence de la chaleur. On enflamme également l'hydrogène à l'extrémité du tube. Cela fait, on verse par le tube droit dans le flacon une certaine portion du liquide arsenical. On voit bientôt la flamme de l'hydrogène changer de caractère; de pâle et presque incolore qu'elle était, elle devient blanchâtre ou plutôt livide

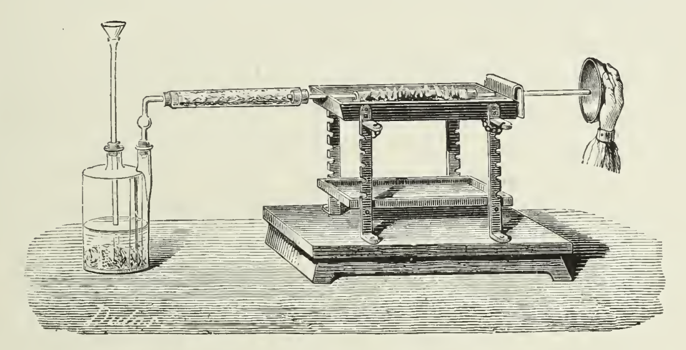


Fig. 81.

et assez colorée. Ce changement est dû à la présence de l'hydrogène arsénié dans la flamme. Comme ce gaz est décomposé par la chaleur en hydrogène et arsenic, il se produit, un peu au delà du clinquant, un dépôt miroitant d'arsenic. La flamme ne contient que la petite quantité de gaz qui a échappé à la décomposition; mais on peut l'y manifester en la coupant avec une soucoupe de porcelaine; celle-ci se recouvre aux points touchés d'une tache noire et brillante d'arsenic métallique. La présence de ce métalloïde dans l'intérieur de la flamme s'explique tout naturellement; d'abord l'hydrogène arsénié est décomposé en hydrogène et arsenic sous l'influence de la chaleur dégagée par la flamme, ensuite l'hydrogène, étant en grand excès, brûle de préférence à l'arsenic; celui-ci doit donc se trouver à l'état libre dans les parties de la flamme qui n'ont pas le contact immédiat de l'air, et ne peut brûler que dans les portions extérieures.

256. **Caractères de l'anneau et des taches d'arsenic.** — L'anneau d'arsenic se reconnaîtra aux caractères suivants : 1° la chaleur de la lampe le déplace facilement; 2° si on le chauffe après avoir séparé le tube de l'appareil en le tenant légèrement incliné, l'arsenic se *grille* (s'oxyde) dans le courant d'air qui traverse le tube, et se transforme en acide arsénieux qui va se condenser en petits cristaux octaédriques dans les parties supérieures, plus froides, du tube. L'air, à sa sortie du tube, possède, pendant toute la durée de l'oxydation, une odeur d'ail prononcée, tout à fait caractéristique. On pourra soumettre l'acide arsénieux condensé dans le tube aux essais indiqués plus haut pour reconnaître les grains de cet acide (254).

Les taches déposées sur la soucoupe de porcelaine, traitées par l'acide azotique pur et fumant, se dissolvent rapidement; on sature l'excès d'acide par l'ammoniaque, et l'on évapore à siccité; on obtient ainsi une tache blanche, qu'on dissout dans une goutte d'eau; l'addition d'une petite quantité d'azotate d'argent dissous détermine dans cette liqueur un précipité rouge brique caractéristique d'arséniate d'argent. On peut se dispenser de saturer l'acide azotique par l'ammoniaque et évaporer à siccité l'acide arsénique formé, que l'on reconnaîtra en le traitant par l'acétate d'argent dissous. Ici le précipité rouge se formera toujours, à cause de l'insolubilité de l'arséniate dans l'acide acétique.

257. **Caractères de l'anneau et des taches d'antimoine.** — On emploie souvent l'antimoine à l'état d'émétique, comme médicament; or les dissolutions de ce métal, introduites dans l'appareil de Marsh, donnent un anneau et des taches assez semblables à ceux de l'arsenic. Il est donc essentiel de connaître les caractères qui permettent de distinguer ces deux corps. L'anneau d'antimoine se déplace bien plus difficilement par la chaleur que l'anneau d'arsenic; par la même raison, on le voit se déposer plus près de la partie chauffée du tube. Si, après avoir détaché du tube, en coupant le verre, la partie qui contient l'anneau, on soumet celui-ci au *grillage* que nous avons indiqué au paragraphe précédent pour l'anneau d'arsenic, on voit encore l'anneau disparaître et se transformer en cristaux blancs d'acide antimonieux qui vont se déposer sur les parties froides du tube; mais l'oxydation se fait sans dégagement d'odeur d'ail. L'acide antimonieux est peu soluble dans l'acide chlorhydrique, à moins qu'il ne soit très concentré; il se dissout au contraire avec facilité dans l'acide tartrique ou dans le bitartrate de potasse, et la dissolution ainsi obtenue, traitée par l'hydrogène sulfuré, donne un précipité rougeâtre caractéristique du sulfure

d'antimoine SbS^3. Enfin les taches, traitées successivement par l'acide azotique et l'azotate d'argent comme celles d'arsenic, donnent un précipité blanc jaunâtre d'antimoniate d'argent; on peut encore les dissoudre dans l'acide azotique, et, après avoir saturé l'excès d'acide par l'ammoniaque, ajouter une trace de sulfhydrate d'ammoniaque qui donne un précipité rougeâtre de sulfure d'antimoine.

CHAPITRE VII

SOUFRE. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

SOUFRE

$S = 16 \ldots\ldots\ldots\ 1^{vol.}$
$S = 32$

On trouve ce corps à l'état de pureté dans le voisinage des volcans; aussi est-il connu de toute antiquité.

258. **Propriétés physiques.** — Le soufre est un corps solide, ordinairement d'une couleur jaune citron, et dont la densité est de 2 environ. Il est très mauvais conducteur de l'électricité, et c'est même l'un des corps qui, tenus à la main, donnent le plus facilement de l'électricité par le frottement. Sa conductibilité pour la chaleur est très faible; cette propriété permet d'expliquer les craquements que fait entendre un bâton de soufre comprimé dans la main. L'inégale dilatabilité des parties extérieures, chauffées par ce contact, et des parties intérieures formées de cristaux fibreux, doit nécessairement amener des ruptures partielles, sinon totales, indiquées par le bruit qu'il fait entendre.

Le soufre n'a pas d'odeur; par le frottement il acquiert l'odeur d'électricité. Il est insoluble dans l'eau ; mais l'alcool, la benzine le dissolvent en petite quantité. Son véritable dissolvant est le sulfure de carbone. Il fond entre 120°-114° et se réduit en vapeurs d'un rouge foncé vers 440°.

259. **Soufre cristallisé.** — Le soufre est un corps *dimorphe ;* on peut, en effet, l'obtenir sous deux formes incompatibles.

La dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, abandonnée à

l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux octaédriques, d'une belle couleur jaune et d'une transparence parfaite. Ces cristaux (*fig* 82), identiques à ceux que l'on trouve dans la nature, appartiennent au système du prisme droit à base rhombe; ils se conservent indéfiniment, sans altération, à la température ordinaire.

Si l'on fait cristalliser du soufre en le fondant et le laissant lentement refroidir, on obtient de longues aiguilles transparentes, qui dérivent d'un prisme oblique à base rhombe (*fig.* 83); ces aiguilles perdent bientôt leur transparence, et si on les examine au microscope, on voit qu'elles se sont transformées en un chapelet d'octaèdre, dont l'ensemble conserve la forme extérieure du cristal primitif. Ce changement dans la forme est accompagné d'un changement de densité. Le soufre octaédrique a pour densité 2,05; le soufre prismatique, 1,97; par conséquent, à mesure que sa transformation s'effectue, la densité de ce dernier augmente jusqu'à devenir égale à 2,05; à ce moment, la transformation est complète. Ce passage d'un état moléculaire à l'autre est très

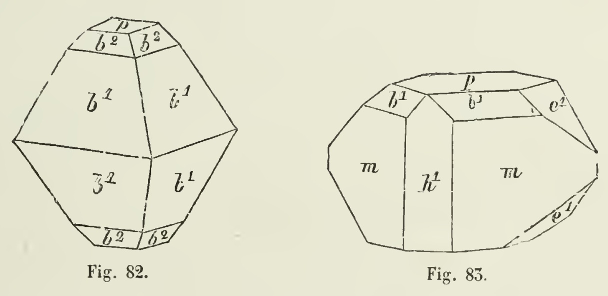


Fig. 82. Fig. 83.

lent; il n'est complet souvent qu'après plusieurs années : mais on peut le produire instantanément en humectant les cristaux prismatiques de sulfure de carbone; la transformation a lieu alors avec un léger dégagement de chaleur, qui n'est naturellement pas apparent dans le cas ordinaire.

Si l'on maintient pendant quelque temps des cristaux octaédriques à une température voisine de 110°, en les chauffant dans de l'eau bouillante, ou mieux dans une dissolution saline bouillant vers le point de fusion du soufre, on voit ces cristaux perdre leur transparence, diminuer de densité, se transformer, en un mot, en soufre prismatique. Par conséquent, il existe pour le soufre cristallisé deux arrangements moléculaires différents, qui correspondent à des températures également différentes. Vers 110°, les molécules se grouperont de manière à produire le prisme oblique; à la température ordinaire, leur arrangement conduira à l'octaèdre.

Si ces considérations sont vraies, le soufre déposé de ses dissolutions pourra affecter l'une ou l'autre de ces deux formes, suivant que le dépôt aura lieu à une température basse ou élevée. Ch. Sainte-Claire Deville a démontré, en effet, que la dissolution du soufre dans la benzine laisse déposer, entre 80° et 23°, des prismes d'abord, puis des octaèdres. On peut démontrer l'influence prépondérante de la température dans cette circonstance, en chauffant en vase clos du sulfure de carbone avec un excès de soufre au-dessus de 100°. La liqueur donne d'abord, en se refroidissant, des cristaux prismatiques, quoique le sulfure de carbone ait, à la température ordinaire, la propriété de transformer immédiatement ces cristaux en octaèdres rhombiques (H. Debray). Seulement, dans ce dernier cas, la transformation des prismes en octaèdres s'effectue rapidement, aussitôt que la température s'abaisse.

Cependant, les deux formes cristallines peuvent être obtenues à la même température en opérant ainsi : On dissout du soufre dans la benzine et la solution saturée est amenée à 15° ; elle est sursaturée. Si on projette dans le liquide un cristal prismatique, il se forme des cristaux prismatiques; au contact d'un cristal octaédrique, ce sont des cristaux octaédriques qui se développent (Gernez).

260. **Soufre fondu.** — Nous retrouvons des particularités du même genre dans le soufre fondu, dont les propriétés se trouvent modifiées par la température plus ou moins élevée à laquelle on le porte.

Vers 114°, le soufre fond sans passer par l'état pâteux et donne un liquide transparent, de couleur jaune, assez semblable aux huiles pour la fluidité. Si l'on chauffe ce liquide, on le voit brunir et s'épaissir de 140° à 150°; à 220°, il est tellement épais, qu'on peut presque renverser le vase qui le contient sans l'en faire sortir, ou plutôt il peut couler, mais comme le ferait le goudron le plus épais; au-dessus de 220°, il reprend un peu de fluidité, sans perdre sa couleur brun foncé ; il la conserve jusqu'à 440°, température à laquelle il distille. Si on le laisse refroidir, il passe de nouveau par ces divers états intermédiaires et se solidifie à 114°-117°, avec sa couleur et son aspect habituels. En suivant les progrès de son refroidissement à l'aide d'un thermomètre plongé dans une masse un peu considérable de soufre fondu, on voit que la température décroît d'une manière fort irrégulière. Cette variation dans la vitesse de refroidissement du soufre liquide correspond nécessairement à des changements dans l'état de ce corps, accompagnés, comme tous les changements d'état, d'un dégagement de chaleur dont l'effet est de ralentir le refroidissement.

261. **Soufre mou.** — Coulons dans de l'eau froide, et en filet aussi mince que possible, du soufre fondu, porté vers la température de 230°, nous obtiendrons du soufre *trempé*, de couleur brunâtre, qui possédera pendant quelque temps une élasticité comparable à celle du *caoutchouc*. Cet état dure peu ; quelques heures, quelques jours au plus, suffisent pour le transformer en soufre ordinaire. On peut aussi changer en quelques instants le soufre mou en soufre ordinaire. Comme l'a montré Regnault, il suffit de le chauffer dans une étuve, au-dessus de 90°; à un moment donné, la transformation a lieu avec un dégagement de chaleur tellement sensible, qu'un thermomètre, plongé dans la masse de soufre mou, accuse subitement une élévation de température de 10 à 20°.

262. **Soufre insoluble.** — Si l'on dissout du soufre mou dans du sulfure de carbone, on trouve qu'il reste toujours un certain résidu insoluble constitué par une poudre amorphe d'une couleur plus ou moins foncée, suivant la teinte du soufre mou employé. Ch. Sainte-Claire Deville, à qui l'on doit la découverte du soufre amorphe, a fait voir, en outre, que tous les soufres qui ont subi l'action de la chaleur et qui par conséquent ont subi, en se refroidissant dans l'air, une trempe plus ou moins énergique, contiennent une quantité plus ou moins notable de ce soufre (soufre en canons, soufre en fleurs). D'après M. Berthelot, le soufre ordinaire ne donne une quantité notable de soufre insoluble que s'il a été chauffé au-dessus de 155°; la quantité de soufre insoluble produit est maximum à 170°. Il existe également en quantités variables, mais souvent considérables, dans le soufre obtenu par réaction chimique ou par la décomposition des composés du soufre à l'aide de la pile.

Le soufre nous offre donc l'exemple d'un corps qui peut affecter divers états moléculaires correspondant à des propriétés physiques différentes ; mais presque toutes ces variétés de soufre peuvent être ramenées facilement à la variété octaédrique, en dégageant des quantités variables de chaleur.

263. **Point de fusion du soufre.** — Nous n'avons pu préciser jusqu'ici le point de fusion du soufre. Il varie en effet avec son état moléculaire.

Brodie avait annoncé que le soufre prismatique ne fond qu'à 120°, tandis que le soufre octaédrique fond à 114,5. Plus récemment M. Gernez a déterminé avec une grande précision, la température de solidification des diverses variétés de soufre fondues.

Pour le soufre insoluble, la solidification se produit à 114°,3 quelle que soit la température à laquelle on l'ait fondu.

Le soufre octaédrique fondu à 121° se solidifie à 117°,4; maintenu liquide à 144°, il ne se solidifie plus qu'à 113°,4; la solidification se fait à 112°,2 pour le soufre maintenu 5 minutes à 170° et à 114°,4 pour le soufre porté aux diverses températures comprises entre 200° et 447°. Cette dernière température de solidification est celle du soufre insoluble.

Quant au soufre prismatique, sa température de solidification dépend de son état antérieur. Ainsi, même après plusieurs fusions et solidifications successives, on retrouve dans le soufre fondu la trace de ses diverses modifications moléculaires.

264. **Densité de vapeur du soufre.** — Le soufre en vapeur présente aussi une particularité très remarquable. Sa densité, observée à 500° par M. Dumas, est de 6,654, tandis que, prise à la température de 1000°, elle est de 2,22, c'est-à-dire le tiers de la précédente, d'après les expériences plus récentes de H. Sainte-Claire Deville et de M. Troost.

La densité 6,6 correspondrait, pour l'équivalent 16, à un volume anormal 1/3 ; la densité 2,22 correspond à un volume égal à 1 comme celui de l'oxygène.

265. **Propriétés chimiques.** — Le soufre, chauffé dans l'air, brûle à 250° ; le produit de sa combustion est de l'acide sulfureux.

Le soufre est donc un combustible vis-à-vis de l'oxygène ; il agit de même vis-à-vis du chlore, du brome et de l'iode; c'est, au contraire, un comburant énergique pour la plupart des autres corps. On aura une idée très exacte de ses propriétés chimiques en le comparant à l'oxygène.

266. **Usages du soufre.** — Ses usages sont nombreux et importants. Il sert à fabriquer l'acide sulfurique exempt d'arsenic ; il entre dans la composition de la poudre à canon. On l'emploie dans la fabrication des allumettes, pour le traitement des maladies de peau, le soufrage de la vigne; on scelle très souvent le fer dans la pierre avec le soufre; on en fait des moules pour médailles, etc. Nous donnerons une idée de son importance par le chiffre de sa consommation annuelle, qui s'élève, pour la France seulement, à 26 millions de kilogrammes.

267. **Extraction du soufre.** — On trouve le soufre dans le voisinage des volcans (*solfatares*), ordinairement mélangé avec des matières terreuses. Mais les gîtes les plus puissants (*solfares*) se rencontrent dans des couches appartenant à la formation tertiaire (Sicile, Silésie), et si quelques-uns de ces gîtes se rencontrent dans les régions volca-

niques, comme en Sicile, leur formation est indépendante des phénomènes volcaniques.

Le procédé d'extraction le plus simple consiste à séparer le soufre des matières terreuses par simple fusion. — On fait une espèce de meule (calcaroni) avec des morceaux de terre imprégnés de soufre, et on y met le feu en modérant la combustion avec de la terre; une partie du soufre brûle, une autre partie fond et s'écoule dans une cavité pratiquée au-dessous de la meule (fig. 84). Mais quelquefois aussi on fait subir à ces matières terreuses une véritable distillation en les chauffant dans de grands pots en terre qui portent à leur partie supérieure une tubulure qui se rend dans un autre pot de même forme. Le

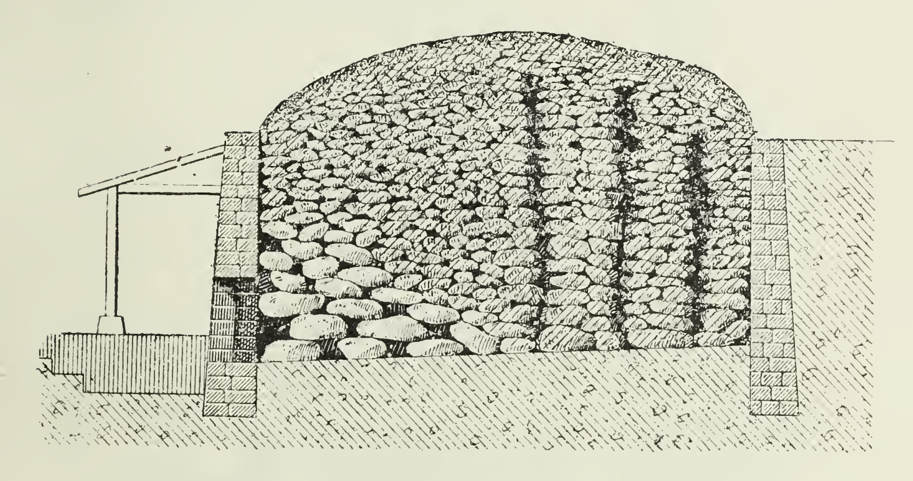


Fig. 84.

soufre chauffé distille et va se condenser dans le second pot. Celui-ci est muni, à sa partie inférieure, d'une tubulure, par laquelle on fait couler le soufre fondu qui provient de la condensation des vapeurs. Ordinairement on range sur deux files les pots contenant le soufre dans un long fourneau appelé *fourneau de galère;* on les chauffe à la flamme à l'aide d'un même foyer.

Ces procédés d'extraction sont fort primitifs. On a adopté dans ces dernières années des méthodes plus perfectionnées, fusion du soufre par la vapeur d'eau surchauffée, dissolution du soufre dans le sulfure de carbone en vase clos.

Le soufre ainsi obtenu doit être distillé de nouveau, car il contient encore de 1 à 10 pour 100 d'impuretés entraînées en même temps.

On exécute ce raffinage à Marseille, sur une grande échelle, dans l'appareil représenté par la figure 85. C'est une cornue en fonte chauffée directement par la flamme d'un foyer où l'on fait arriver le soufre fondu contenu dans une marmite en fonte M chauffée par les gaz de la combustion qui se rendent dans la cheminée. D est une vaste chambre en maçonnerie, dont le sol est un peu incliné. Cette chambre est munie d'une ouverture à sa partie supérieure et d'une porte latérale P, et enfin de petites ouvertures pratiquées à la partie inférieure de la chambre. Si l'on veut avoir du soufre en fleurs, on y fait arriver peu à peu

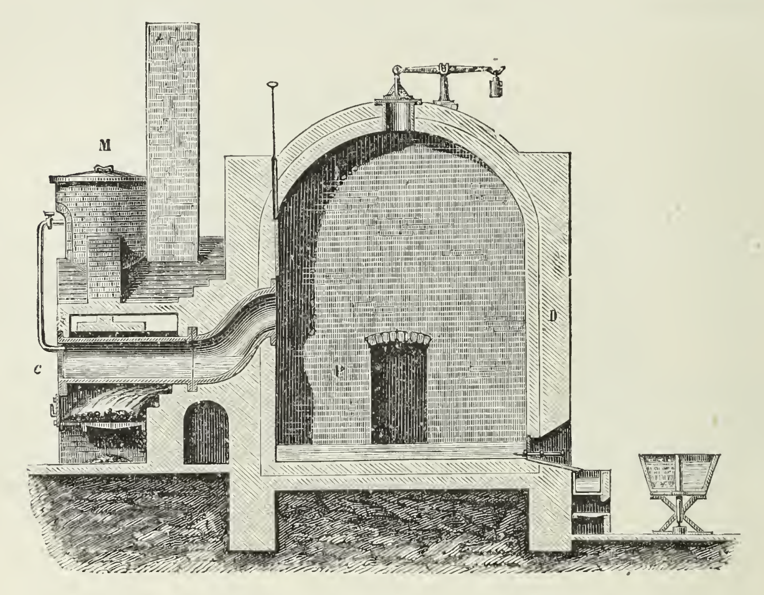


Fig. 85.

la vapeur de soufre, et l'on arrête l'opération avant que la chambre soit chauffée à la température de fusion du soufre. La vapeur, au sortir de la cornue C, se trouvant subitement condensée par l'air froid de l'espace D, se dépose sous forme de poussière ténue. On ouvre alors la porte et l'ouverture supérieure pour refroidir de nouveau la chambre, et l'on recommence une nouvelle opération. Si l'on veut obtenir du soufre en bâtons, on continue la distillation assez longtemps pour échauffer vers 114° les parois de la chambre; le soufre fondu coule dans les parties déclives, et on le fait sortir de temps en temps par les ouvertures latérales, pour le couler dans des moules en bois où il prend sa forme.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

268. On connaît neuf composés oxygénés du soufre. Ce sont :

L'acide	hyposulfureux	S^2O^2
—	sulfureux	S^2O^4
—	hyposulfurique	S^2O^5
—	sulfurique	S^2O^6
—	persulfurique	S^2O^7

Trois autres acides, qui ont pour formule

$$S^3O^5, \quad S^4O^5 \quad \text{et} \quad S^5O^5$$

ont reçu des noms qui rappellent leur composition. Ainsi on a appelé

Le premier,	acide hyposulfurique	sulfuré,
Le deuxième,	—	bisulfuré,
Le troisième,	—	trisulfuré.

Mais il vaut mieux désigner sous le nom d'acides *thioniques* les acides du soufre contenant 5 équivalents d'oxygène.

L'acide	S^2O^5	devient alors l'acide	dithionique,
—	S^3O^5	—	trithionique,
—	S^4O^5	—	tétrathionique,
—	S^5O^5	—	pentathionique.

Enfin, un dernier acide, l'acide hydrosulfureux, découvert par M. Schützenberger, contiendrait, comme les acides phosphoreux et hypophosphoreux, de l'hydrogène de constitution. On ne le connaît jusqu'ici qu'à l'état de sel de soude, dont la formule serait :

$$NaO,S^2O^3H.$$

Les acides sulfureux et sulfurique anhydre, à l'état gazeux, sont formés à partir des éléments (soufre solide) avec dégagement de chaleur :

$S^2 + O^4 = S^2O^4$	$+ 69^{cal},2$
$S^2 + O^6 = S^2O^6$	$+ 91^{cal},7$

Le premier se forme par la combustion du soufre dans l'oxygène. Il y a toujours simultanément formation d'une petite quantité d'acide sulfurique anhydre, et, si les gaz sont humides, d'acide sulfurique hydraté.

ACIDE SULFUREUX

$S^2O^4 = 64$. . . . . $4^{vol.}$

$SO^2 = 64$

Il est connu, comme le soufre, de toute antiquité; Stahl le premier le distingua comme corps particulier, mais sa composition a été déterminée par Gay-Lussac et Berzelius.

269. **Préparation.** — L'acide sulfureux s'obtient :

1° En brûlant du soufre et surtout en grillant des pyrites (FeS^2) ;

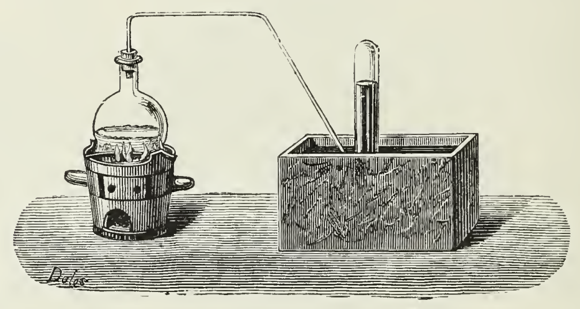


Fig. 86.

c'est le procédé employé dans l'industrie lorsque la présence de gaz étrangers n'offre aucun inconvénient ;

2° En réduisant l'acide sulfurique par un métal ou un métalloïde.

Dans les laboratoires, lorsqu'il s'agit d'obtenir un courant bien réglé d'acide sulfureux pur, on introduit 1 partie de mercure et 6 à 7 parties d'acide sulfurique du commerce dans un ballon dont la capacité est à peu près double de celle du mélange. Un tube abducteur conduit le gaz sous le mercure (*fig.* 86). On chauffe le ballon jusqu'à la température d'ébullition du liquide; l'acide sulfureux se dégage alors en chassant l'air du ballon. On reconnaît qu'il est pur, lorsqu'il est absorbé complètement par l'eau. Le mercure s'empare du tiers de l'oxygène de l'acide sulfurique et le transforme en acide sulfureux qui se dégage; l'oxyde de mercure formé s'unit à la partie de l'acide non décomposée. La formule suivante rend compte de la réaction :

$$4Hg + 2(S^2O^6,H^2O^2) = S^2O^4 + 2Hg^2O,S^2O^6 + 2H^2O^2.$$

L'eau est retenue par l'excès d'acide employé. 30 grammes de mercure donnent plus de 3 litres de gaz.

On remplace souvent le mercure par de la tournure de cuivre, qui coûte meilleur marché. L'opération est bien moins régulière; au moment où le gaz commence à se dégager, il faut enlever tout le feu au-dessous du ballon; sans cela, il y aurait un tel boursouflement dans l'appareil, que l'acide passerait dans le tube abducteur ; mais au bout de quelques instants, on peut recommencer à chauffer sans avoir à craindre cet inconvénient[1]. Le cuivre grenaillé où en lames épaisses donne un dégagement plus régulier que la tournure.

La réduction de l'acide sulfurique peut être obtenue également par un métalloïde, le soufre, le carbone.

Dans le premier cas on a la réaction

$$2(S^2O^6,H^2O^2) + 2S = 3(S^2O^4) + 2H^2O^2.$$

Cette réaction, recommandée par M. Melsens, a été appliquée industriellement par M. R. Pictet à la préparation de l'acide sulfureux, en faisant couler un mince filet d'acide sulfurique sur du soufre fondu, porté à 400° dans des cornues en fonte.

Avec le carbone, il se dégage de l'acide carbonique

$$2(S^2O^6,H^2O^2) + 2C = C^2O^4 + 2(S^2O^4) + 2H^2O^2.$$

Cette réaction est employée pour préparer la dissolution d'acide sulfureux (271).

270. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore, d'une odeur piquante caractéristique; c'est celle du soufre qui brûle ; il excite la toux et produit la suffocation de tous les animaux qui le respirent. Sa densité est 2,234.

On le liquéfie facilement par le froid ; il suffit de faire arriver le gaz dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant formé de 2 parties de glace pilée et 1 partie de sel marin (*fig.* 87). On produit le gaz à la manière ordinaire, seulement on le dessèche en le faisant passer à travers un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré.

On obtient ainsi un liquide incolore très fluide et très mobile, bouil-

[1] Dans la préparation au moyen du cuivre, il se forme d'abord un produit brun foncé, qui, d'après M. Maumené, a pour composition $2Cu^2S,CuO$; l'action prolongée de l'acide sulfurique concentré le transforme en sulfate de cuivre.

lant à — 10° et de densité 1,45, que l'on peut solidifier à — 75°. On peut se servir de cet acide pour produire des froids très vifs; en l'éva-

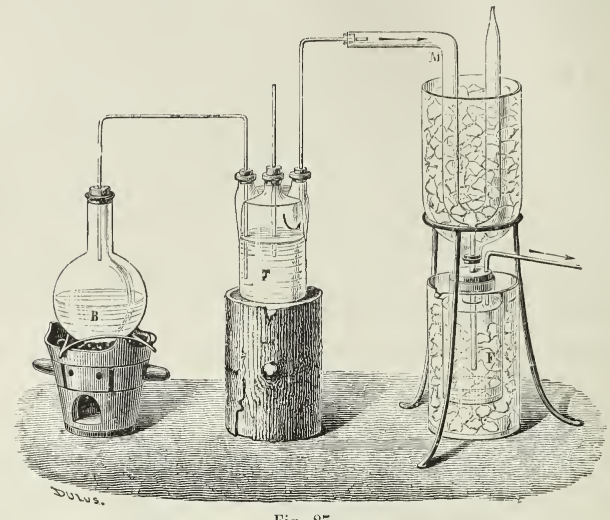


Fig. 87.

porant dans le vide, on abaisse sa température jusqu'à — 68°. Bussy

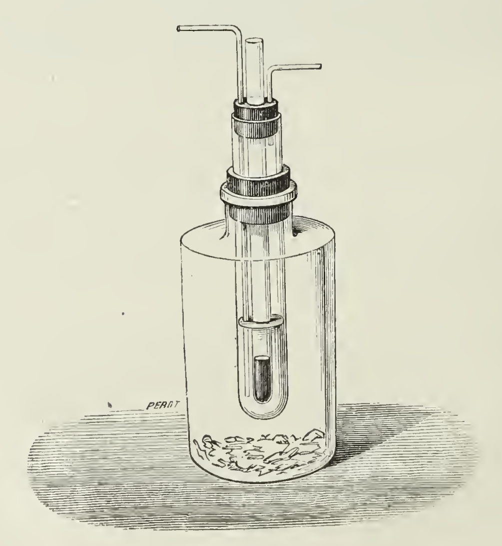


Fig. 88.

a pu facilement, à l'aide de ce froid, liquéfier le chlore, le cyanogène et l'ammoniaque. On arrive au même résultat plus simplement, comme

l'ont démontré Loir et Drion, en faisant passer un courant rapide d'air dans de l'acide sulfureux liquide, au milieu duquel on place un mince tube de verre où l'on fait arriver le gaz à liquéfier (*fig.* 88). L'acide sulfureux remplace ici les mélanges ordinairement employés.

271. **Dissolution de l'acide sulfureux.** — L'acide sulfureux, qui est si facilement liquéfiable, est très soluble dans l'eau; elle en dissout en effet 50 fois son volume vers 15° (13). Pour préparer cette dissolution d'une manière économique, on fait bouillir de l'acide sulfurique concentré avec une grande quantité de charbon en petits fragments (268).

On fait passer le gaz obtenu dans un flacon laveur contenant de l'eau qui le dépouille de l'acide sulfurique entraîné; il se rend ensuite dans les flacons d'un appareil de Woolf, où l'on a introduit de l'eau récemment bouillie.

La présence de l'acide carbonique est le plus souvent indifférente; d'ailleurs la solution n'en renferme que fort peu. La formule de la réaction montre que les deux gaz sont dans le rapport de 2 volumes d'acide sulfureux pour 1 d'acide carbonique. — Les coefficients de solubilité étant, 50 pour l'acide sulfureux et 1 pour l'acide carbonique, la dissolution renfermera, pour 1 volume d'acide carbonique, 100 volumes d'acide sulfureux.

La dissolution d'acide sulfureux, chauffée en vases clos vers 250°, se dédouble en soufre et en acide sulfurique étendu :

$$3S^2O^4 + Aq = 2S + 2(S^2O^6, H^2O^2) + Aq.$$

272. **Propriétés chimiques.** — L'acide sulfureux éteint les corps en combustion et les rend beaucoup plus difficiles à rallumer que lorsqu'ils sont éteints par un autre gaz. Il rougit la teinture de tournesol.

273. **Action de l'oxygène.** — L'oxygène et l'acide sulfureux secs sont sans action l'un sur l'autre, à toutes les températures, à moins que l'on ne fasse passer le mélange sur de la mousse de platine légèrement chauffée. Il se produit dans ce cas de l'acide sulfurique anhydre. Il n'en est pas de même lorsque les gaz sont en présence de l'eau. Aussi la dissolution d'acide sulfureux doit-elle être faite avec de l'eau ne contenant pas d'oxygène en dissolution, parce qu'une portion de l'acide serait transformée en acide sulfurique. On doit, pour la même raison, la conserver dans des flacons bien bouchés, à l'abri du contact de l'air.

274. **Action de l'hydrogène.** — L'hydrogène peut décomposer l'acide sulfureux à une température élevée ; on fait passer un mélange des deux gaz dans un tube de porcelaine chauffé au rouge ; il se produit de l'eau et du soufre :

$$S^2O^4 + 4H = 2H^2O^2 + S^2.$$

Il se produit ordinairement un peu d'acide sulfhydrique dans cette réaction.

On peut d'ailleurs facilement opérer cette transformation de l'acide sulfureux en acide sulfhydrique dans l'appareil qui sert à la préparation de l'hydrogène. C'est même un moyen commode de reconnaître de petites quantités d'acide sulfureux ou de sulfites.

On introduit quelques gouttes d'une dissolution d'acide sulfureux dans un appareil à hydrogène en activité, puis on fait passer le gaz qui se dégage dans un verre contenant une dissolution d'acétate de plomb, sur laquelle l'hydrogène pur est sans action. L'acide sulfureux est transformé finalement en acide sulfhydrique que l'hydrogène entraîne dans la dissolution d'acétate de plomb, où il détermine un précipité noir de sulfure de plomb très facile à apprécier.

275. **Action de l'acide hypoazotique.** — Si l'on fait réagir, dans un tube fermé, de l'acide sulfureux et de l'acide hypoazotique liquéfiés, on obtient une combinaison cristallisée incolore, en même temps qu'un liquide bleu mobile, qui paraît être de l'acide azoteux. La formule du corps cristallisé est, d'après de la Provostaye :

$$S^2AzO^9 = S^2O^6,AzO^3$$

il se forme, d'après l'équation :

$$S^2O^4 + 2AzO^4 = S^2AzO^9 + AzO^3.$$

On voit se former ces mêmes cristaux dans les chambres de plomb où l'on fabrique l'acide sulfurique, toutes les fois que la vapeur d'eau n'y est pas en quantité suffisante [1]. L'eau décompose, en effet, ce corps en acide sulfurique, acide azotique et bioxyde d'azote :

$$3(S^2AzO^9) + nHO = 3(S^2O^6,H^2O^2) + AzO^5,HO + 2AzO^2 + (n - 7)HO.$$

1. Quelques auteurs admettent que les cristaux des chambres de plomb diffèrent, par l'addition d'un équivalent d'eau, du composé obtenu par de la Provostaye. Leur formule serait donc S^2AzO^9,HO.

276. **Action de l'acide azotique.** — Si l'on verse q' ues gouttes d'acide azotique fumant dans un flacon contenant d icide sulfureux, il apparaît tout d'abord des vapeurs rutilantes le hypoazotique; il se produit en même temps de l'acide sulfuriqu

$$S^2O^4 + 2(AzO^5,HO) = S^2O^6,H^2O^2 + 2AzO^4.$$

Si l'acide sulfureux est en excès, les parois du flacon se tapissent des *cristaux des chambres de plomb*, et la décoloration est presque complète :

$$AzO^5,HO + S^2O^4 = S^2O^6,AzO^3 + HO.$$

L'eau est prise par une certaine quantité d'acide sulfurique formé d'après la formule précédente.

Mais si l'on opérait avec ces deux corps en présence d'une grande quantité d'eau, il ne pourrait se produire de l'acide hypoazotique, puisque l'eau décompose ce corps en acide azotique et bioxyde d'azote (177); dans ce cas, tout l'acide azotique est transformé en bioxyde d'azote par un excès d'acide sulfureux :

$$3S^2O^4 + 2(AzO^5,HO) + nH^2O^2 = 3(S^2O^6,H^2O^2) + 2AzO^2 + (n - 2)H^2O^2.$$

C'est la réaction qui se produit quand on verse de l'acide azotique dans une dissolution d'acide sulfureux. Toutefois la réaction est lente et incomplète. Il est nécessaire d'employer de l'acide azotique concentré et chaud pour oxyder l'acide sulfureux dissous. — Nous verrons au contraire que l'acide azoteux dissous oxyde très facilement l'acide sulfureux (287).

277. **Action des composés du phosphore.** — Nous avons dit que l'acide phosphoreux avait la propriété de réduire l'acide sulfureux, en se transformant en acide phosphorique; du soufre se dépose dans cette cironstance (223-226). On utilise cette propriété pour reconnaître la présence fréquente de l'acide phosphoreux dans l'acide phosphorique préparé avec l'acide azotique.

278. **Propriété réductrice de l'acide sulfureux.** — La tendance de l'acide sulfureux à se transformer en acide sulfurique explique les réactions précédentes exercées par ce gaz sur l'acide azotique et les composés oxygénés du phosphore. Ce ne sont pas les seules réactions que nous devions signaler.

L'acide arsénique sera ramené à l'état d'acide arsénieux ; les acides chlorique et iodique seront réduits avec mise en liberté de chlore et d'iode. Les sels de sesquioxyde de fer seront ramenés au minimum d'oxydation et il sera facile de s'en assurer en faisant bouillir du perchlorure de fer avec une solution d'acide sulfureux. La potasse qui donnait, avant la réduction, un précipité brun d'hydrate de sesquioxyde, précipitera, la réaction effectuée, un hydrate vert de protoxyde :

$$2(Fe^2Cl^3) + S^2O^4 + 2H^2O^2 = S^2O^6,H^2O^2 + 4FeCl + 2HCl,$$

La solution rouge de permanganate de potasse sera décolorée par l'acide sulfureux, et il se formera un précipité brun d'hydrate de peroxyde de manganèse. Ces propriétés réductrices seront utilisées pour caractériser l'acide sulfureux et les sulfites.

279. **Combinaisons avec l'eau.** — Le gaz sulfureux forme avec l'eau trois combinaisons qui sont très peu stables : la moindre élévation de température les détruit. Nous ne faisons que les mentionner ici ; la première,

$$S^2O^4 + 14H^2O^2,$$

a été obtenue par M. de la Rive en faisant arriver du gaz sulfureux humide dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant.

M. I. Pierre a obtenu la seconde en refroidissant à — 6° une dissolution saturée d'acide sulfureux dans laquelle on fait passer un courant de gaz sulfureux. Il se produit alors des cristaux transparents ayant l'aspect du nitre ou azotate de potasse; leur formule est :

$$S^2O^4 + 9H^2O^2.$$

A 0°, une dissolution d'acide sulfureux laisserait déposer, d'après M. Dopping, de petits cubes d'un hydrate d'acide sulfureux ayant pour formule :

$$S^2O^4 + H^2O^2.$$

280. **Composition.** — La composition de l'acide sulfureux a été déterminée par la synthèse en faisant brûler sur la cuve à mercure un petit morceau de soufre dans un ballon contenant de l'oxygène (*fig.* 89). Il se produit de l'acide sulfureux, et le volume du gaz diminue

d'une petite quantité. Si l'on admet que le volume n'a pas varié, on

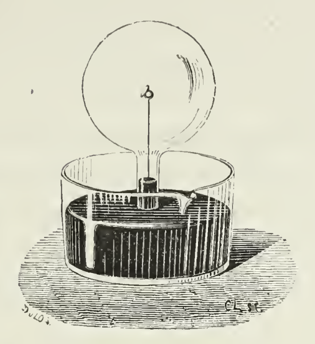


Fig. 89

en conclura nécessairement qu'un volume d'acide sulfureux contient son volume d'oxygène; par conséquent, si l'on retranche de

	2,234	densité de l'acide sulfureux,
	1,106	densité de l'oxygène,
on trouve	1,128	qui est sensiblement la moitié de la densité de la vapeur de soufre.

Un litre d'acide sulfureux contient donc 1 litre d'oxygène et 1 demi-litre de vapeur de soufre : la formule

$$S^2O^4,$$

dans laquelle O représente 1 volume d'oxygène, correspond à 4 volumes d'acide sulfureux.

La composition en poids de l'acide sulfureux se déduit plus exactement de celle de l'acide sulfurique (302). On trouve ainsi qu'il est formé de

Oxygène.	50
Soufre.	50
	100

281. **Basicité.** — L'acide sulfureux est un acide bibasique; on connaît en effet deux classes de sulfites, les sulfites neutres $2MO,S^2O^4$ et les sels improprement appelés bisulfites et dont la formule générale est MO,HO,S^2O^4.

282. **Usages.** — On blanchit la laine et la soie avec l'acide sulfu-

reux; les étoffes sont suspendues, après qu'on les a humectées d'eau, dans de grandes chambres où l'on brûle du soufre; l'acide sulfureux se dissout dans l'eau qui mouille le tissu et détruit la matière colorante. On lave ensuite l'étoffe dans une eau alcaline, afin d'enlever les dernières traces d'acide; on peut enlever, avec ce gaz, les taches de fruits ou de vin sur le linge, en brûlant du soufre sous un petit cornet de papier, dont le sommet ouvert est placé au-dessous de la tache préalablement mouillée avec de l'eau. Mais il arrive souvent qu'elle reparaît au bout de quelque temps; la matière colorante a été seulement désoxydée par l'acide sulfureux, elle se réoxyde peu à peu en reprenant sa couleur.

L'acide sulfureux est un désinfectant. On a proposé de l'appliquer au traitement de la gale. On s'est servi des sulfites pour empêcher les liquides alcooliques de tourner au vinaigre; dans presque toutes ses applications, l'acide sulfureux agit comme corps avide d'oxygène; c'est là le trait caractéristique de son histoire, comme il a été dit plus haut (278).

M. Pictet a appliqué l'acide sulfureux liquéfié à la production industrielle des basses températures, à la fabrication de la glace. L'acide liquéfié par une pompe de compression est amené dans un réfrigérant tubulaire; là il se détend, reprend l'état gazeux, et la pompe l'aspire pour le liquéfier de nouveau. Le froid produit par la vaporisation du liquide (115 calories par kilogramme vaporisé) abaisse la température d'un liquide non susceptible d'être congelé (glycérine étendue d'eau) qui baigne le condenseur. L'eau à congeler est placée dans des vases plats plongés dans le liquide refroidi. L'acide sulfureux bien desséché n'attaque point le fer ou l'acier dont sont formées les diverses parties de l'appareil; il n'exerce aucune action sur les métaux communs à la température ordinaire.

ACIDE SULFURIQUE

Nous étudierons successivement l'acide sulfurique anhydre, l'acide du commerce, dont la composition s'éloigne peu de celle qui correspond à la formule S^2O^6,H^2O^2, et enfin un composé intermédiaire entre l'acide anhydre et l'acide hydraté S^2O^6,HO, connu sous le nom d'*acide de Nordhausen*.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE

$S^2O^6 = 80$. . . . . . . 4 vol
$SO^3 = 80$.

Il a été isolé pour la première fois par Bussy en 1830.

283. **Préparation.** — On peut facilement l'obtenir en faisant passer un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux bien secs sur de la mousse de platine légèrement chauffée [1]. Mais on le prépare d'ordinaire au moyen de l'acide de Nordhausen. On introduit cet acide dans une cornue, à l'aide d'un tube à entonnoir; le col de la cornue pénètre dans un matras d'essayeur entouré de glace. On chauffe légèrement le liquide; il bout bientôt, en dégageant d'épaisses fumées blanches qui se condensent en aiguilles blanches soyeuses dans le récipient refroidi. Si l'on veut conserver ce corps, on devra fermer à la lampe le matras d'essayeur. L'acide de Nordhausen se décompose facilement en acide sulfurique anhydre, qui bout vers 35°, et en acide ordinaire, qui ne bout qu'à 325°; il est donc facile d'en séparer l'acide anhydre par une application ménagée de la chaleur.

En décomposant par la chaleur le bisulfate de soude, on obtiendrait encore de l'acide anhydre :

$$2(NaO,S^2O^6) = 2NaO,S^2O^6 + S^2O^6.$$

On préparera facilement ce bisulfate en chauffant, jusqu'à fusion du mélange, 3 parties en poids de sulfate de soude et 2 parties d'acide sulfurique du commerce. L'eau de l'acide est éliminée, et l'acide anhydre se combine au sulfate de soude :

$$2NaO,S^2O^6 + S^2O^6,H^2O^2 = 2(NaO,S^2O^6) + H^2O^2.$$

On obtient encore de l'acide sulfurique anhydre lorsqu'on distille de l'acide ordinaire avec de l'acide phosphorique anhydre.

L'acide anhydre est préparé industriellement par l'un des trois pro-

[1] M. Winkler a appliqué cette méthode à la préparation industrielle de l'acide anhydre; il substitue à la mousse de platine de l'amiante platinée; le mélange d'oxygène et d'acide sulfureux peut être obtenu par la décomposition, par la chaleur, de l'acide ordinaire. Cependant il ne paraît pas que les difficultés pratiques que suscite la préparation de ce mélange gazeux aient été jusqu'ici surmontées.

cédés indiqués ci-dessus et livré aux fabricants de matières colorantes artificielles.

284. **Propriétés.** — C'est un corps solide formé de longs cristaux déliés, soyeux et brillants comme ceux de l'amiante. Il fond à 18°, se volatilise entre 30 et 35°. Sa densité à l'état solide est 1,97; à l'état de vapeur, elle est de 2,763. Conservés pendant quelque temps, les cristaux ne fondent plus qu'à 100°. M. Marignac attribue ce fait à une transformation isométrique de l'acide anhydre; il suffit de le fondre pour lui rendre ses propriétés primitives. Cependant, d'après M. Weber, l'acide anhydre parfaitement pur se présente en cristaux prismatiques, transparents, analogues au nitre, fondant à 14°,8 et bouillant à 46°,2. Il répand à l'air une fumée très intense, produite par la condensation de l'acide sulfurique hydraté qui prend naissance au contact de la vapeur d'acide anhydre et de la vapeur d'eau. L'acide anhydre a en effet une tension très forte à la température ordinaire, mais, dans l'air absolument sec, sa vapeur serait invisible. En s'unissant à l'eau contenue dans l'air, il donne un produit dont la tension de vapeur est à peu près nulle à la température ordinaire. Ce produit doit se condenser à l'état liquide, en donnant lieu à un épais brouillard[1].

Si l'on projette une petite quantité d'acide anhydre dans de l'eau, il s'y dissout en faisant entendre le bruit qui se manifeste toutes les fois qu'on plonge un fer rouge dans l'eau, Quand on ajoute à une petite quantité d'acide sulfurique anhydre l'eau exactement nécessaire pour le transformer en acide monohydraté, la combinaison a lieu avec dégagement de chaleur et de lumière. L'acide est instantanément converti en vapeur, et le vase qui le contient est brisé avec explosion.

La réaction S^2O^6 solide $+ H^2O^2$ liquide dégage, lors de la formation de S^2O^6,H^2O^2 liquide, $+ 20^{cal},4$.

ACIDE DE NORDHAUSEN

285. **Préparation.** — Cet acide s'obtient en distillant du sulfate de fer desséché. Le sulfate de fer du commerce (couperose verte) a pour

[1] L'acide sulfurique ordinaire ne donne pas de fumée, malgré son avidité pour la vapeur d'eau; cela tient à ce que sa tension, extrêmement faible à la température ordinaire, augmente à mesure qu'il renferme plus d'eau. Sa vapeur, en arrivant au contact de l'air humide, y devient, si l'on peut s'exprimer ainsi, plus volatile; elle reste donc invisible. Par conséquent, un corps ne donne de fumée dans l'air que si le produit résultant de son union avec l'eau est encore moins volatil que le moins volatil du corps considéré ou de l'eau.

formule $2FeO,S^2O^6+7H^2O^2$, une chaleur modérée lui enlève son eau. Le sulfate sec $2FeO,S^2O^6$, chauffé dans une cornue, se décompose en dégageant d'abord de l'acide sulfureux, puis de l'acide sulfurique anhydre ; il reste du sesquioxyde de fer dans la cornue. Cet oxyde constitue la poudre rouge connue sous le nom de *colcotar*. La formule suivante rend compte de la production de ces divers corps :

$$2(2FeO,S^2O^6) = S^2O^6 + S^2O^4 + 2(Fe^2O^3).$$

La moitié de l'acide sulfurique est perdue, parce qu'elle est réduite par le protoxyde de fer à l'état d'acide sulfureux. On a donc intérêt à peroxyder l'oxyde de fer avant d'opérer la distillation; on le fait en Bohême[1], où l'on dessèche le sulfate de fer à l'aide d'une flamme oxydante ; on obtient dans ce cas un rendement plus considérable en acide sulfurique.

Il semble, d'après ce qui vient d'être dit, que l'on doive obtenir de l'acide anhydre dans cette préparation, mais comme il est impossible d'arriver en grand à une dessiccation complète du sulfate de fer, le produit ainsi obtenu contiendra une notable quantité d'acide ordinaire. L'acide de Nordhausen renferme en moyenne deux parties d'acide ordinaire pour une partie d'acide anhydre.

On opère la distillation du sulfate de fer dans de petites cornues en terre. Deux cents de ces cornues, contenant 250 kilogrammes de matière, sont chauffées dans un même fourneau à l'aide du même foyer. Chacune d'elles peut communiquer avec un récipient en terre de même capacité. Il se dégage d'abord de la vapeur d'eau qu'on laisse perdre, puis de l'acide sulfureux, et enfin un mélange d'acide anhydre et d'acide hydraté que l'on recueille. L'opération dure environ quarante-huit heures, et l'on obtient 100 kilogrammes d'acide fumant.

286. **Propriétés et usages.** — C'est un liquide oléagineux, légèrement coloré en brun, répandant à l'air d'abondantes fumées. Refroidi à 0°, il se prend en masse cristalline, et les cristaux, séparés du liquide, ne fondent plus qu'à 35°. Ils constituent un hydrate défini :

$$S^2O^6,HO.$$

L'acide de Nordhausen est utilisé dans l'industrie pour dissoudre

[1] L'acide dit de Nordhausen, du nom d'une localité de la Saxe où il a été obtenu pour la première fois, se prépare aujourd'hui surtout en Bohême, dans des localités où le combustible et la main-d'œuvre sont à très bon marché.

l'indigo. Dans ces dernières années, la préparation des matières colorantes artificielles dérivées des carbures d'hydrogène, la synthèse de l'alizarine par exemple, est venue donner à l'acide fumant une grande importance.

L'industrie fournit aux fabricants de matières colorantes de l'acide anhydre, ou des acides semi-liquides beaucoup plus riches en acide anhydre que l'acide de Nordhausen, qu'on en retire par distillation. Ces produits sont facilement transportés dans des boîtes en fer-blanc ; ils servent à préparer, par synthèse, en y ajoutant de l'acide à 66° B. ou même de l'acide de Nordhausen, un acide fumant de composition bien déterminée.

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE.

Par ses nombreuses applications, l'acide sulfurique est le plus important de tous les acides connus. Il paraît avoir été découvert dans le quinzième siècle par Basile Valentin, qui l'obtint, plus ou moins étendu d'eau, en distillant du sulfate de fer, connu des anciens chimistes sous le nom de *vitriol vert;* de là le nom d'*huile de vitriol* que porte encore ce produit.

287. **Préparation.** — On prépare l'acide sulfurique par un procédé très remarquable, conduisant, quand on l'emploie sur une vaste échelle, à des résultats tellement voisins de ceux qu'indique la théorie, qu'il paraît bien difficile qu'on puisse en approcher davantage. Il repose d'ailleurs sur quelques réactions bien simples.

On ne peut évidemment songer à oxyder directement l'acide sulfureux; à la vérité, l'oxygène de l'air transforme la dissolution d'acide sulfureux en acide sulfurique, mais l'oxydation marche avec trop de lenteur pour qu'on puisse l'utiliser dans la pratique. On se sert, pour obtenir rapidement ce résultat, du bioxyde d'azote; il prend facilement à l'air son oxygène, en donnant naissance à de l'acide hypoazotique, que l'acide sulfureux, au contact d'une grande quantité d'eau et à une température convenable, ramène à l'état de bioxyde d'azote ; de sorte que, si nous ne considérons que le commencement de l'opération et le résultat final, les phénomènes pourront se représenter par les formules :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4$$
$$AzO^4 + nH^2O^2 + S^2O^4 = AzO^2 + S^2O^6,H^2O^2 + (n-1)H^2O^2.$$

Remarquons en outre que, le bioxyde d'azote ne prenant à l'air son oxygène que pour le céder à l'acide sulfureux, une quantité limitée de

ce gaz peut servir théoriquement à l'oxydation d'une quantité illimitée d'acide sulfurique, avec le concours de l'air atmosphérique.

Si l'acide sulfureux désoxyde l'acide hypoazotique en présence de l'eau, cela tient évidemment à l'instabilité de l'acide hypoazotique en présence de ce liquide. L'eau décompose l'acide hypoazotique en acide azotique et acide azoteux :

$$2AzO^4 + H^2O^2 = AzO^3HO + AzO^5HO,$$

qui se dissolvent tous deux dans l'excès d'eau.

La dissolution d'acide azoteux transforme instantanément l'acide sulfureux en acide sulfurique, en repassant à l'état de bioxyde d'azote, tandis qu'une solution étendue d'acide azotique (à 5 °/₀ par exemple) n'est pas réduite à froid par l'acide sulfureux et ne l'est que très lentement à 40°. Il semble donc que l'acide sulfurique formé devrait se charger d'une forte proportion d'acide azotique, mais il n'en est rien ; tous les produits azotés tels que les acides azoteux, hypoazotique ou azotique, dissous dans un acide concentré comme l'est celui des chambres de plomb dans leur marche normale (acide à 52° B.) sont facilement réduits par l'acide sulfureux, de sorte qu'en réalité, on ne trouve d'acide azotique que dans les acides dilués ou dans l'acide déjà concentré (à 60° B. par exemple) où l'on n'a pas détruit préalablement les produits nitrés. Cet acide à 60° absorbe facilement les vapeurs nitreuses, et donne naissance à des produits (cristaux des chambres de plomb dissous) que l'acide sulfureux ne réduit que très difficilement.

Ces diverses réactions peuvent être mises en évidence au moyen de l'appareil suivant (*fig.* 90). On prend un grand ballon dans le fond duquel on met un peu d'eau ; son col est fermé par un large bouchon qui laisse passer quatre tubes, dont trois descendent jusqu'en son milieu. Deux de ces tubes sont mis en communication, l'un avec un appareil à acide sulfureux, l'autre avec un flacon où l'on produit du bioxyde d'azote ; des deux autres tubes, le plus long permet d'insuffler de l'air, s'il est besoin, dans l'appareil ; le plus court laisse dégager au dehors les gaz expulsés par l'insufflation. Au commencement de l'expérience, le bioxyde d'azote, arrivant dans le ballon, s'empare de l'oxygène et y produit des vapeurs rutilantes qui disparaissent bientôt au contact de l'acide sulfureux, surtout si l'on a soin de chauffer l'eau du ballon pour produire de la vapeur d'eau ; on arrive ainsi à une décoloration complète, l'acide hypoazotique étant ramené à l'état de bioxyde d'azote,

et l'opération s'arrêterait si l'on n'insufflait de nouveau de l'air pour introduire une certaine quantité d'oxygène. Il se produit alors de nouvelles vapeurs rutilantes qui disparaissent à leur tour, et ainsi de suite. On peut constater qu'il s'est produit de l'acide sulfurique pendant la réaction, car un sel de baryte versé dans l'eau du ballon y détermine un abondant précipité de sulfate de baryte.

Si l'on ne chauffe pas l'eau, les parois du ballon se tapissent de cristaux assez semblables aux cristaux de glace qui recouvrent nos vitres pendant les froids de l'hiver ; ce sont les cristaux des chambres de plomb ; on peut les détruire en les mettant au contact de l'eau ; ils dégagent alors du bioxyde d'azote qui se transforme à l'air en vapeurs

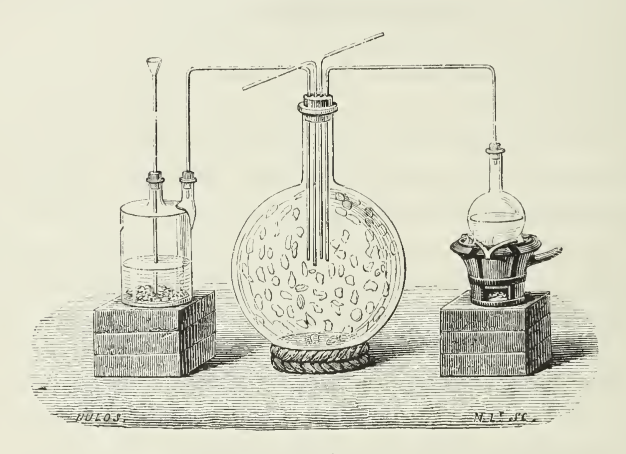


Fig. 90.

rutilantes. Il est bien évident que la production de ces cristaux doit être évitée dans une fabrication *normale*, puisqu'ils auraient pour effet de retenir une grande quantité de produits nitrés qui seraient perdus pour la transformation ultérieure de l'acide sulfureux. Dans la préparation en grand, le ballon de verre est remplacé par d'immenses chambres dont les parois sont recouvertes de lames de plomb soudées entre elles ; on y fait arriver de l'acide sulfureux produit par la combustion directe du soufre ou par le grillage des pyrites, et de la vapeur d'eau ; le bioxyde d'azote est donné par de l'acide azotique, qui, au contact de ces deux corps, se transforme, comme nous l'avons vu (276), en bioxyde d'azote, et produit de l'acide sulfurique ; enfin on fait pénétrer de l'air dans l'appareil. C'est lui qui fournit en définitive l'oxygène dont l'acide sulfureux a besoin pour se transformer en acide sulfurique. Nous

donnons (pl. II) la coupe de ces appareils qui fournissent de l'acide d'une manière continue.

288. **Chambres de plomb.** — F et F sont deux fourneaux accouplés; on voit la face de l'un et l'intérieur de l'autre; on y brûle du soufre sur une large plaque de tôle; l'entrée de l'air est réglée en soulevant plus ou moins la porte P, et la chaleur dégagée par la combustion est utilisée à chauffer deux chaudières C et C, qui fournissent de la vapeur aux diverses parties de l'appareil. Le gaz acide sulfureux mélangé avec de l'air se rend par de larges tuyaux dans une petite chambre en plomb T, appelée *tambour*, où sont disposées des tablettes de plomb sur lesquelles coule l'acide sulfurique chargé de produits nitreux dont la provenance sera indiquée tout à l'heure ; les gaz vont ensuite dans la chambre D, appelée *dénitrificateur*, où arrive également un jet de vapeur: puis, par un large tube, dans la chambre H, où ils rencontrent de l'acide azotique qui s'écoule continuellement ou par intermittences d'une série de vases en grès M sur des étagères *ee'*, d'où il tombe en cascade des plateaux supérieurs sur les plateaux inférieurs plus larges, de manière à présenter une grande surface de contact à l'acide sulfureux. L'acide azotique produit alors de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique qui donnera lieu aux réactions indiquées plus haut (287).

L'acide sulfurique formé dissout des vapeurs d'acide hypoazotique et l'acide azotique non décomposé; il s'écoule par un tube *a a'* dans la chambre D, où les produits azotés subiront l'action désoxydante de l'acide sulfureux ; de là le nom de *dénitrificateur* donné à cette chambre. Les gaz résultant de cette réaction retournent à la chambre H, et ils vont ensuite dans la *grande chambre* H_1H_1; là des jets de vapeur les mélangent, les échauffent et déterminent les réactions. Un tuyau qui part de la partie inférieure de la grande chambre les mène à la partie supérieure d'une autre chambre H_2, où des jets de vapeur continuent à produire l'effet des précédents. Les gaz et les vapeurs qui restent encore descendent dans un réservoir clos RR, où ils déposent la plus grande partie des matières condensables, et de là traversent une petite chambre H_3, où n'arrivent plus de jets de vapeur, et un second réservoir condensateur R_1R_1, d'où ils vont dans un dernier appareil destiné à arrêter les vapeurs d'acide hypoazotique. C'est une colonne en plomb P, remplie de coke sur lequel on fait couler de l'acide sulfurique de 62 à 64° de Baumé au moyen d'un réservoir N à niveau constant. Cet acide, en contact avec les gaz sortis des chambres par une grande surface, ne laisse échapper que des traces d'acide hypoazotique; l'azote, un peu de

protoxyde d'azote et l'oxygène en excès s'en vont par une cheminée qui surmonte la colonne P. Cette colonne porte le nom de Gay-Lussac son inventeur. Pour utiliser les vapeurs nitreuses condensées par l'acide sulfurique, on fait d'abord écouler ce liquide dans un réservoir V, d'où on le fait remonter dans un réservoir supérieur V'; c'est de là qu'il tombe sur les tablettes de plomb du tambour T pour aller ensuite dans le dénitrificateur par le tube *b b'*.

Nous avons dit qu'il pouvait s'échapper des chambres un peu de protoxyde d'azote; cela tient à ce que l'acide sulfureux en excès peut réduire partiellement le bioxyde d'azote, surtout quand la température des chambres s'élève; il faut donc, pour éviter cette perte de produits nitrés, éviter cet échauffement et maintenir constamment l'oxygène en excès dans les chambres en soulevant convenablement la porte P^1.

289. **Concentration de l'acide sulfurique.** — L'acide qui sort des chambres n'est pas suffisamment concentré pour être livré au commerce; il marque seulement 52° à l'aréomètre de Baumé. On le concentre dans de larges bassines de plomb jusqu'à ce qu'il marque 60° à l'aréomètre; on ne peut continuer la concentration dans le plomb, car l'acide l'attaquerait trop vivement; il faut alors le chauffer dans des vases de platine ou dans des ballons de verre, où il peut perdre encore 15 pour 100 d'eau quand on le porte à une température voisine de celle à laquelle il entre en ébullition (325°).

290. **Perfectionnements récents apportés à la fabrication de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfureux, qui est transformé en acide sulfurique dans les chambres de plomb, n'est plus obtenu aujourd'hui par la combustion du soufre. A l'exception de quelques fabriques qui préparent de l'acide sulfurique au soufre, parce qu'il est alors exempt d'arsenic et, par conséquent, propre à tous les usages pharmaceutiques, les grandes usines préparent leur acide sulfureux par le grillage des pyrites ($Fe\,S^2$), qui le fournissent à meilleur marché.

On grille la pyrite dans des fours appropriés. Nous donnons ici le dessin d'un four à tablettes pour le grillage des pyrites en poudre, employé dans un grand nombre d'usines. Les fig. 91 et 92 représentent deux coupes rectangulaires du four de M. Michel Perret.

L'acide sulfureux, produit dans ces fours, entraîne avec lui des vapeurs d'acide arsénieux et des poussières de sulfure ou d'oxyde de fer qui pénètrent dans les chambres et vont se dissoudre dans l'acide sulfurique. On condense la majeure partie des poussières en faisant arriver le gaz sulfureux qui sort des fours dans des chambres ou

Fig. 91.

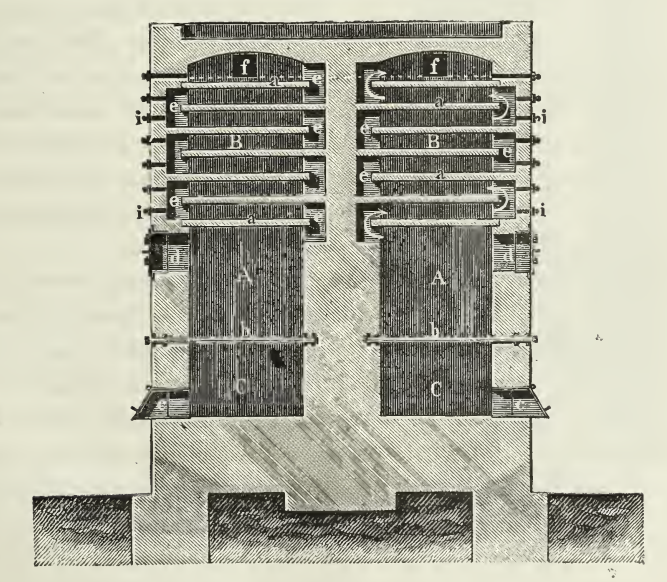


Fig. 92.

carneaux en maçonnerie, ordinairement accolés au four, de section

assez grande pour que le gaz y circule avec peu de vitesse. Les gaz qui en sortent doivent encore être refroidis avant d'entrer dans les chambres de plomb, quand on travaille avec le dénitrificateur décrit plus haut, qui n'exige qu'une température de 40 à 60° seulement.

On utilise généralement aujourd'hui cette chaleur à la concentration de l'acide à 52 B., qui sort des chambres, et aussi à la dénitrification de l'acide qui sort du *Gay-Lussac*, c'est-à-dire de la colonne qui termine les chambres de plomb où sont arrêtés les produits nitrés entraînés par l'azote qui sort des chambres.

291. **Tour de Glover.** — On supprime le dénitrificateur et l'on fait arriver l'acide sulfureux sortant des fours à pyrite, et aussi bien débarrassés de poussières ferrugineuses que possible, dans une tour assez semblable au Gay-Lussac et qu'on appelle *tour de Glover*[1] (fig. 93). C'est une tour ordinairement carrée, en plomb très épais, protégé intérieurement contre la trop grande élévation de température et la réaction des produits nitrés, par une enveloppe inattaquable en briques très siliceuses. On laisse un petit intervalle entre le plomb et la brique. L'intérieur de la tour est rempli de silex qui remplacent le coke du *Gay-Lussac*.

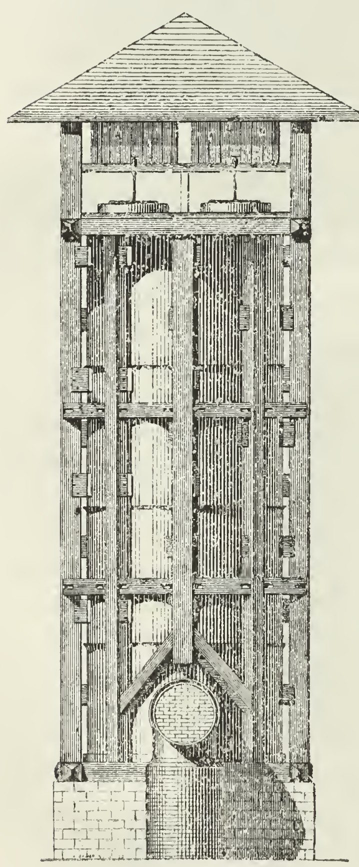


Fig. 93.

L'acide sulfureux arrive par en bas, il rencontre l'acide à 52° et l'acide fortement nitré plus concentré, qu'on fait arriver par le haut de la tour; il ramène les produits nitrés à l'état de bioxyde d'azote qui va dans les chambres de plomb, avec l'excès d'acide sulfureux et de la vapeur provenant de la concentration de l'acide étendu par les gaz chauds. De l'acide sulfurique, à 60 degrés Baumé environ,

[1] Du nom du chimiste anglais qui l'a imaginée.

provenant de la concentration du mélange et de la réaction de l'acide sulfureux sur les produits nitreux, tombe à la partie inférieure de la tour, et il en sort à une température de 120°-130°.

Les gaz qui vont aux chambres de plomb sortent de la partie supérieure du Glover avec une température de 60° à 80° au plus environ.

Le seul inconvénient de cet appareil est de donner un acide ferrugineux, qui est impropre à la préparation du sulfate de soude destiné à la fabrication des glaces et de la verrerie fine. On le concentre dans la platine si l'on veut l'amener à 66°.

292. **Impuretés de l'acide du commerce.** — Ce produit contient jusqu'à 2 ou 3 pour 100 d'impuretés, qui sont du sulfate de plomb, provenant des chambres où il a été préparé, ou des vases de plomb dans lesquels il a été évaporé, et des vapeurs nitreuses. Ajoutons que si l'on a préparé l'acide sulfureux par le grillage des pyrites, on trouvera dans l'acide sulfurique de l'acide arsénique, parce que les pyrites, toujours arsenicales, produisent, dans le grillage, de l'acide arsénieux qui est entraîné dans les chambres, où il se transforme, partiellement au moins, en acide arsénique, au contact des vapeurs nitreuses. Il renferme également de l'acide sélénieux. On reconnaît la présence de ces matières dans l'acide sulfurique du commerce par les essais suivants. L'acide sulfurique étendu d'eau donne un précipité noir de sulfure de plomb, quand on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; l'arsenic se reconnaît au moyen de l'appareil de Marsh (255); les produits nitrés, toujours en petite quantité dans l'acide ordinaire, se reconnaissent sûrement au moyen du sulfate de fer en poudre que l'on ajoute à l'acide. Le mélange, d'abord incolore, prend une teinte rose pouvant même passer au brun, s'il y a la moindre trace de produits nitrés. On suppose que ces matières, partiellement réduites par le sulfate de fer, donnent du bioxyde d'azote; ce gaz, absorbé par la portion du sulfate non oxydée, lui communique la coloration observée. Si l'acide renferme du sélénium, on reconnaîtra sa présence, en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans l'acide étendu et portant à l'ébullition; il se déposera du sélénium rouge pulvérulent.

293. **Purification et distillation.** — En faisant chauffer au-dessus de 100° de l'acide ordinaire avec quelques millièmes de sulfate d'ammoniaque, on détruit les produits azotés. L'ammoniaque du sulfate, réagissant sur eux, donne de l'eau et de l'azote ou du protoxyde d'azote. En distillant ensuite l'acide, on le séparerait de l'excès de sulfate d'ammoniaque, du sulfate de plomb et de l'acide arsénique,

mais il est préférable d'éliminer d'abord le plomb et l'arsenic, afin d'éviter leur entraînement dans la distillation. On étend l'acide sulfurique de son poids d'eau et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus. On bouche ensuite le flacon et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures. Les sulfures de plomb et d'arsenic se déposent et permettent de décanter le liquide. Il ne reste plus qu'à le chauffer pour éliminer l'excès d'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux (323) qui peut se former, et pour le concentrer. La distillation le donnera pur et aussi concentré que possible.

On peut également dépouiller l'acide sulfurique de l'arsenic qu'il contient en le chauffant dans le voisinage de son point d'ébullition pendant qu'on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique qui donne naissance à du chlorure d'arsenic:

$$AsO^3 + 3HCl = AsCl^3 + 3HO,$$
$$AsO^5 + 5HCl = AsCl^3 + Cl^2 + 5HO.$$

Mais le moyen le plus simple consiste à distiller l'acide sulfurique arsenical avec 5 grammes de bioxyde de manganèse par kilogramme. Le bioxyde de manganèse a pour effet de transformer l'acide arsénieux contenu dans l'acide sulfurique en acide arsénique, qui est fixe à la température de 320°. Tout autre procédé permettant de transformer l'acide arsénieux en l'acide arsénique conduirait au même résultat.

La distillation de l'acide sulfurique n'est pas sans danger; sa viscosité et l'adhérence qu'il a pour le verre font que le dégagement des vapeurs qui se forment au fond de la cornue ne peut avoir lieu qu'autant que leur tension dépasse notablement celle de l'atmosphère; une fois détachées du fond en vertu de cet excès de pression, elles projettent violemment le liquide qu'elles traversent pour s'échapper au dehors. Le liquide retombe ensuite sur les parois de la cornue, en produisant un choc qui peut la briser. On évite la production de ces soubresauts en mettant quelques fils de platine dans la cornue; l'ébullition a lieu régulièrement autour d'eux. A défaut de platine, on peut employer quelques morceaux de ponce, ou même se borner à chauffer la cornue latéralement, au moyen d'une grille en fil de fer ayant la forme d'une gouttière circulaire dans laquelle on met le combustible (*fig.* 94). On recouvre en outre la cornue d'un dôme en tôle qui empêche les vapeurs de se refroidir. On devra employer cette grille pour plus de sûreté, même quand on ajouterait de la ponce ou du platine; la rupture d'une

cornue pleine d'acide bouillant met en danger la vie de l'opérateur;

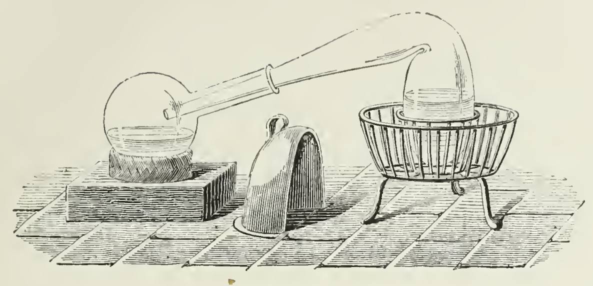


Fig. 94.

on doit donc faire cette opération en prenant toutes les précautions qui en assurent la réussite.

ACIDE SULFURIQUE NORMAL

$S^2O^6,H^2O^2 — SO^4H^2$.

294. **Propriétés physiques.** — L'acide sulfurique pur et distillé à 325° est un liquide incolore et inodore, ayant la consistance de l'huile; de là son nom d'*huile* de vitriol. Sa densité à 15° est 1,848; à la température ordinaire, il n'émet pas de vapeurs sensibles, et se congèle vers — 34°. D'après des expériences déjà anciennes de Gay-Lussac, confirmées depuis par M. Marignac, cet acide contient environ 1/6 d'équivalent d'eau de plus que ne l'exige la formule S^2O^6,H^2O^2. Ce petit excès d'eau fait varier d'une manière considérable le point de solidification de l'acide sulfurique. D'après M. Marignac, l'acide monohydraté se congèle à + 10°,5, tandis que l'acide ordinaire ne commence à se solidifier que vers — 34°, et il est même possible d'abaisser ce point de solidification au-dessous de — 80°, comme l'a fait Mareska, en ajoutant un peu d'eau à l'acide ordinaire. On s'explique ainsi le désaccord des nombres donnés par divers chimistes relativement à cette température[1].

1. L'acide normal S^2O^6,H^2O^2 fondant a + 10°,5 et l'addition d'une petite quantité d'eau pouvant abaisser son point de fusion a — 80°, tandis que l'addition de H^2O^2 en formant l'hydrate $S^2O^6,2H^2O^2$, le releve à + 8°,5, il s'en suit que les températures de fusion des mélanges compris entre ces deux hydrates forment une courbe qui s'abaisse fortement d'abord, quand la proportion d'eau augmente (peut-être au-delà de — 80°) pour se relever ensuite quand on s'approche de l'hydrate $S^2O^6,2H^2O^2$. On n'a pas déterminé la composition du mélange qui correspond à la plus basse température de fusion.

On obtient facilement l'acide monohydraté de M. Marignac en ajoutant une petite quantité d'acide anhydre à l'acide ordinaire, qu'on refroidit ensuite au-dessous de 0°. Il se produit alors des cristaux que l'on fait égoutter, pour les séparer de l'excès de liquide. Ces cristaux, fondus, ne se solidifient plus à 10°,5, on peut même abaisser la température jusqu'à 0°, sans que leur solidification s'effectue ; mais l'addition d'un petit cristal d'acide la détermine sur-le-champ[1]. La chaleur décompose partiellement cet acide ; si l'on essaye de le distiller, on voit des fumées blanches d'acide anhydre se dégager assez abondamment du liquide vers 260° ; puis le thermomètre monte à 325°, où s'opère, à la pression de 760mm, la distillation du mélange d'acide monohydraté et d'eau qui constitue l'acide ordinaire.

L'acide sulfurique est décomposable au rouge en acide sulfureux, oxygène et vapeur d'eau. Les volumes d'oxygène et d'acide sulfureux recueillis sont dans les rapports de 1 d'oxygène pour 2 de gaz sulfureux. Nous avons vu que cette propriété avait été utilisée pour la préparation de l'oxygène (80,2°).

295. **Propriétés chimiques.** — C'est un acide très énergique ; une seule goutte suffit pour rougir une grande quantité de teinture de tournesol ; il perd cette propriété quand on le refroidit à — 80° ; il est également sans action à cette basse température sur les carbonates qu'il attaque violemment à la température ordinaire. C'est un caustique très violent, qui désorganise rapidement les membranes qu'il touche, en produisant de cruelles brûlures. Introduit dans l'estomac, il constitue un poison dont les effets instantanés ne peuvent être facilement combattus même par l'emploi des alcalis, à l'aide desquels on le neutralise d'ordinaire.

296. **Action de l'eau.** L'acide sulfurique dégage une grande quantité de chaleur en se combinant à l'eau. On peut le constater en versant lentement de l'acide sulfurique dans de l'eau ; la température de celle-ci s'élèvera notablement, au point même de briser le vase en verre dans lequel on fait l'opération, 250 grammes d'eau et 250 grammes d'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire, donnent un mélange dont la température s'élève à plus de 80° ; elle pourrait s'élever vers 105°, en mélangeant 500 grammes d'acide et 125 grammes d'eau.

[2] C'est là un phénomène de surfusion analogue à celui que présente l'eau dans des circonstances convenables : on sait que la température de ce liquide peut être abaissée à — 12°, sans que la congélation ait lieu, quand on le refroidit à l'abri de toute agitation.

Ces expériences doivent donc être faites dans des capsules métalliques. On versera doucement l'acide dans l'eau; comme il tend à aller au fond, on agitera avec une baguette de verre, en se tenant à distance, pour effectuer le mélange qui peut donner lieu à des projections.

L'acide sulfurique, mis en contact avec de la glace, la fond rapidement, mais ici il peut y avoir production d'un froid intense, si la chaleur que prend la glace en fondant l'emporte sur la chaleur résultant de la combinaison de l'acide sulfurique et de l'eau. Ainsi un mélange de 4 parties d'acide et de 1 partie de glace à 0^{0} produit une élévation de température de 90^{0}; on obtient, au contraire, un froid de — 20^{0} en mélangeant 4 parties de glace et 1 partie d'acide sulfurique.

La vapeur est aussi rapidement absorbée par l'acide sulfurique concentré, aussi se sert-on de cet acide dans les laboratoires pour dessécher les gaz.

L'avidité de l'acide sulfurique pour l'eau permet aussi d'expliquer pourquoi le bois noircit dès qu'il a le contact de cet acide : c'est qu'il lui cède une partie de l'eau combinée qu'il renferme. L'acide produit donc sur le bois à peu près le même effet que la distillation, c'est-à-dire une carbonisation. On comprend aussi pourquoi l'acide sulfurique exposé à l'air brunit rapidement; il carbonise les poussières végétales que l'air dépose constamment sur tous les corps qu'il touche.

297. **Hydrates de l'acide sulfurique.** — Si l'on ajoute à l'acide monohydraté une quantité d'eau égale à celle qu'il contient, on produit un hydrate

$$S^2O^6,2H^2O^2$$

qui constitue une combinaison nettement définie. Il suffit en effet de le refroidir vers 0^{0} pour qu'il cristallise en prismes hexagonaux incolores, dont le point de fusion constant est $8^{0},5$.

Nous avons vu (286) qu'en refroidissant l'acide de Nordhausen vers 0^{0} on obtient des cristaux ayant comme composition S^2O^6,HO.

Il existe donc trois hydrates cristallisables d'acide sulfurique :

$$S^2O^6,HO \qquad S^2O^6,H^2O^2 \qquad S^2O^6,2H^2O^2.$$

La combinaison de l'acide sulfurique et de l'eau est toujours accompagnée d'une contraction du volume total; en d'autres termes, le volume de l'acide étendu est toujours plus petit que la somme des volumes d'eau et d'acide employés à le former. On remarque que le

maximum de la contraction a lieu, lorsqu'on unit 1 équivalent d'acide sulfurique concentré et 4 équivalents d'eau

$$S^2O^6,H^2O^2 + 4HO = S^2O^6,3H^2O^2.$$

Aussi quelques chimistes admettent-ils l'existence d'un quatrième hydrate

$$S^2O^6,3H^2O^2.$$

298. **Action de l'hydrogène.** — L'oxygène n'a aucune action sur l'acide sulfurique ; mais l'hydrogène et tous les corps avides d'oxygène tendent toujours à le décomposer à une température suffisamment élevée.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène et de vapeurs d'acide sulfurique dans un tube de porcelaine porté au rouge, il se produit de la vapeur d'eau et de l'acide sulfureux ou du soufre, suivant que l'acide ou l'hydrogène sont en excès.

On a en effet, dans le premier cas,

$$S^2O^6,H^2O^2 + 2H = S^2O^4 + 2H^2O^2$$

et dans le second,

$$S^2O^6,H^2O^2 + 6H = 2S + 4H^2O^2.$$

Remarquons qu'il peut même se produire de l'hydrogène sulfuré, si la température de la réaction est inférieure à celle qui est nécessaire pour décomposer cet acide. On a alors

$$S^2O^6,H^2O^2 + 8H = H^2S^2 + 4H^2O^2.$$

299. **Action du phosphore.** — Le phosphore décompose l'acide sulfurique à l'aide de la chaleur ; si l'on fait chauffer du phosphore avec un excès d'acide sulfurique, celui-ci se transforme en acide sulfureux et le phosphore en acide phosphorique ordinaire :

$$2Ph + 5(S^2O^6,H^2O^2) = 5S^2O^4 + 2(PhO^5,3HO) + 2H^2O^2.$$

300. **Action du soufre.** — Le soufre décompose l'acide sulfurique en donnant de l'acide sulfureux et de l'eau :

$$2(S^2O^6,H^2O^2) + 2S = 3(S^2O^4) + 2H^2O^2.$$

Cette réaction fournit un procédé commode et économique de préparation de l'acide sulfureux (269).

301. **Action des métaux.** — Cette action sera étudiée en détail pour chaque métal en particulier. Nous nous bornerons à indiquer que ni l'or ni la platine ne sont attaqués par cet acide ; l'argent, le mercure, le cuivre, le plomb et tous les métaux qui ne décomposent pas l'eau en présence des acides, comme le font le fer et le zinc, donnent, quand on les chauffe avec l'acide concentré, de l'acide sulfureux. Cette propriété est utilisée pour la préparation de cet acide. Avec le zinc et les métaux analogues, l'acide sulfurique concentré produit encore, à chaud, de l'acide sulfureux ; mais il se dégage en même temps de l'hydrogène qui réagit sur l'acide sulfureux de telle façon qu'il se produit du soufre, comme le montre la formule suivante :

$$S^2O^4 + 4H = 2S + 4HO.$$

L'acide sulfurique très étendu n'agit que sur les métaux qui décomposent l'eau en donnant de l'hydrogène.

302. **Composition.** — Si l'on fait passer des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un tube porté au rouge, on recueille un mélange gazeux composé de 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène. On le voit en introduisant dans l'éprouvette qui contient ce mélange une petite quantité d'eau alcaline qui absorbe l'acide sulfureux et laisse un volume d'oxygène pur égal au tiers du volume du mélange.

Il résulte de cette expérience et de la considération des densités, que l'acide anhydre est composé de 2 volumes d'acide sulfureux et de 1 volume d'oxygène, condensés en deux volumes.

On a en effet :

2,234	densité de l'acide sulfureux,
0,553	demi-densité de l'oxygène.
2,787	densité de la vapeur d'acide anhydre.

On sait que l'expérience donne pour cette densité le nombre 2,76 (284).

On peut dire également que 2 volumes de vapeurs d'acide anhydre contiennent 1 volume de vapeur de soufre et 3 volumes d'oxygène, puisque les 2 volumes d'acide sulfureux sont formés de 1 volume de vapeur de soufre et de 2 volumes d'oxygène (280).

Des poids de la vapeur de soufre et de l'oxygène on pourrait déduire

la composition en centièmes. Mais il est plus exact de la déduire des expériences suivantes, dues à Berzelius. On dissout un poids P de plomb dans de l'acide azotique, et l'on ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique pur en excès, on chasse ensuite l'excès d'acide par la chaleur, et il reste un poids P′ de sulfate de plomb. On sait que les sulfates neutres contiennent trois fois plus d'oxygène dans leur acide que dans leur base; il est facile, en outre, de déterminer le poids p d'oxygène qui s'unit au poids P de plomb pour former de l'oxyde de plomb. Le poids du soufre contenu dans ce sulfate s'obtiendra donc en retranchant du poids P′ le poids $P + 4p$; on en déduira, en outre, que l'acide sulfurique anhydre contient un poids $P' - (P + 4p)$ de soufre et un poids $3p$ d'oxygène.

On trouve ainsi, pour l'acide anhydre, la composition suivante :

Soufre	40
Oxygène	60
	100

Comme l'acide sulfureux contient, pour une même quantité de soufre, les deux tiers de l'oxygène contenu dans l'acide sulfurique, on en déduit nécessairement que l'acide sulfureux est formé de poids égaux de soufre et d'oxygène.

303. **Détermination de l'eau.** — On emploie le procédé qui nous a déjà permis de déterminer l'eau contenue dans l'acide azotique (188). On prend un poids déterminé, 4gr,9 d'acide sulfurique, par exemple, que l'on verse après l'avoir étendu, s'il est trop concentré, sur de l'oxyde de plomb en excès, contenu dans un creuset de porcelaine. La combinaison de l'acide avec une partie de l'oxyde a lieu; il se forme du sulfate de plomb anhydre. En évaporant à siccité la matière, on chasse l'eau contenue dans l'acide; l'acide anhydre reste fixé par l'oxyde de plomb. L'augmentation de poids du creuset donnera le poids de cet acide. Supposons qu'elle soit de 4 grammes, on en conclura que l'acide renfermait 0,9 d'eau, soit 18,4 pour 100. La composition en centièmes de cet acide serait donc :

Eau	18,4
Acide sulfurique	81,6
	100,0

C'est celle de l'hydrate normal S^2O^6,H^2O^2.

304. **Formule de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique est un acide bibasique comme l'acide pyrophosphorique (217). Le sel KO,HO,S^2O^6, que nous avons désigné sous le nom de bisulfate, est donc un sel neutre au même titre que le phosphate MO,HO,PhO^5. Le sulfate neutre de potasse se représenterait par la formule $2KO,S^2O^6$.

305. **Recherche de l'acide sulfurique.** — Une solution, même très étendue d'acide sulfurique, donne avec les dissolutions des sels de baryte un précipité blanc de sulfate de baryte insoluble dans les acides.

306. **État naturel.** — On le trouve très abondamment dans la nature, où il constitue de nombreux sulfates; mais on le trouve aussi à l'état de liberté dans l'eau de certaines sources de l'Amérique qui en contiennent une quantité suffisante pour acquérir des réactions nettement acides. On a en effet trouvé dans plusieurs de ces eaux jusqu'à $4^{gr},29$ d'acide libre par litre.

Le Rio Vinagre, torrent originaire d'un volcan de la chaîne des Andes, contient 11/1000 d'acide sulfurique, et à peu près autant d'acide chlorhydrique. M. Boussingault, qui a mesuré le volume d'eau qu'il peut débiter, évalue à 15 millions de kilogrammes la quantité d'acide sulfurique qu'il charrie annuellement. 'est environ le 1/4 de ce que la France produit chaque année.

307. **Usages.** — Les usages de l'acide sulfurique sont très nombreux; nous n'indiquerons ici que les principaux. Il sert à fabriquer le sulfate de soude, les aluns, le sulfate de cuivre; on l'emploie pour la préparation d'un grand nombre d'acides, acides azotique, chlorhydrique, acides gras, etc., pour l'affinage des matières d'or et d'argent, etc. Il suffira d'ajouter, pour donner une idée exacte de son importance, que la fabrication annuelle de cet acide est en France de 70 millions de kilogrammes. L'Angleterre en fabrique encore davantage; une seule fabrique des environs de Glasgow en produit plus de 40,000 kilogrammes par jour.

ACIDE PERSULFURIQUE

S^2O^7

Découvert par M. Berthelot en 1878.

308. **Préparation. — Circonstances de sa formation.** — Ce corps a été obtenu à l'état pur et anhydre, en faisant agir l'effluve, à forte tension, sur un mélange à volumes égaux d'acide sulfureux et d'oxygène secs. Au bout de 8 à 10 heures, les parois de l'espace annulaire

de l'appareil à effluves se recouvrent de gouttelettes huileuses qui, refroidies aux environs de 0°, se solidifient tantôt en cristaux grenus et indistincts, tantôt en longues aiguilles transparentes.

On obtient le même produit, sous l'action de l'effluve, en fixant l'oxygène sur l'acide sulfurique anhydre.

M. Berthelot a également constaté la formation d'acide persulfurique, au pôle positif, lors de l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique refroidie. L'électrode positive en platine plonge dans un vase poreux renfermant la solution d'acide sulfurique (S^2O^6,H^2O^2 pour 10 H^2O^2) et entouré d'un vase concentrique renfermant le même liquide; le courant est celui de 6 ou 9 éléments Bunsen attelés 2 à 2 ou 3 à 3. Par l'action prolongée du courant, il y a endosmose du liquide du pôle positif vers le pôle négatif, l'eau traversant le vase poreux plus vite que l'acide. Tant que l'acide renferme plus de $2H^2O^2$, il ne se forme que de l'acide persulfurique, puis la concentration de l'acide allant en augmentant, on voit apparaître de l'eau oxygénée et le rapport de l'acide persulfurique et de l'eau oxygénée tend vers une limite qui semble correspondre à une combinaison définie $S^2O^7,2HO^2$.

309. **Propriétés chimiques.** — En présence de l'air humide, l'acide persulfurique dégage d'épaisses fumées en se transformant en acide sulfurique hydraté. Au contact de l'eau, l'acide est détruit avec dégagement d'oxygène, mais la décomposition est incomplète; elle est facilitée par l'agitation, l'élévation de température. La solution d'acide persulfurique renferme au bout d'un certain temps de l'eau oxygénée. Avec l'eau de baryte il se forme une petite quantité de *persulfate de baryte soluble* qui se transforme peu à peu en sulfate avec dégagement d'oxygène. L'acide persulfurique est soluble dans l'acide sulfurique concentré et la dissolution peut être étendue d'eau sans décomposition immédiate. L'oxygène se dégage lentement; la décomposition est rapide en présence d'un corps poreux (mousse de platine) ou lorsqu'on élève la température.

Il oxyde à froid l'iodure de potassium, le sulfate de fer, l'acide sulfureux, le protochlorure d'étain; mais il est sans action sur l'acide arsénieux, l'acide oxalique, le permanganate de potasse et l'acide chromique, ce qui le distingue de l'eau oxygénée.

La formation de l'acide persulfurique en dissolution, depuis l'oxygène et l'acide sulfurique, est accompagnée d'une absorption de chaleur.

S^2O^6 étendu + O = S^2O^7 étendu . . . . — $13^{cal},8$

Mais à partir de l'acide sulfureux, elle est exothermique.

$$S^2O^4 \text{ dissous} + O^3 = S^2O^7 \text{ étendu} \ldots\ldots\ldots\ldots + 50^{cal},6$$

La première réaction thermique explique l'instabilité de la solution aqueuse d'acide persulfurique et sa tendance à se transformer en oxygène et acide sulfurique.

La chaleur de formation à l'état anhydre n'a pas été déterminée.

510. **Composition.** — Elle a été déterminée par la synthèse et par l'analyse.

1° *Synthèse.* — On avait introduit dans l'appareil à effluve un mélange à volumes égaux d'acide sulfureux et d'oxygène. La transformation effectuée, le volume du résidu composé d'oxygène pur était égal au huitième du volume du mélange, ce qui correspond à l'équation

$$S^2O^4 + O^4 = S^2O^7 + O.$$

2° *Analyse.* — Un poids P d'acide sert à oxyder une solution titrée de protochlorure d'étain qui est partiellement oxydé. On en déduit le poids p d'oxygène absorbé et on dose dans la liqueur, à l'état de sulfate de baryte, un poids p' d'acide sulfurique. L'expérience donne

$$\frac{p'}{p} = 10,1 - 9,4.$$

Le rapport théorique de $S^2O^6 = 80$ à $O = 8$ est égal à 10.

Comme vérification $p + p' = P$.

ACIDE HYPOSULFUREUX

S^2O^2.

On ne connaît cet acide qu'en combinaison avec les bases. Si l'on vient à verser un acide dans la dissolution d'un hyposulfite, il se produit presque aussitôt un dépôt de soufre et un dégagement d'acide sulfureux, résultant de la décomposition de l'acide hyposulfureux. On a en effet :

$$2S^2O^2 = S^2O^4 + 2S.$$

Cependant, d'après Rose, la décomposition complète de cet acide en dissolution serait assez longue à se terminer.

511. **Circonstances de sa production.** — Les hyposulfites pren-

nent naissance dans plusieurs circonstances; nous indiquerons seulement les plus importantes. Si l'on fait bouillir une dissolution de sulfite neutre de soude avec du soufre en fleurs, on obtient de l'hyposulfite de soude, qui cristallise par refroidissement en cristaux volumineux

$$2NaO,S^2O^4 + S^2 = 2(NaO,S^2O^2).$$

Enfin l'oxydation à l'air des polysulfures alcalins donne également des hyposulfites :

$$CaS^2 + 3O = CaO,S^2O^2.$$

On se sert de l'hyposulfite de soude dans la photographie pour dissoudre le chlorure d'argent non altéré par la lumière (voir aux sels d'argent).

ACIDE HYPOSULFURIQUE

S^2O^5,HO
$S^2\Theta^6H^2$

Ce corps fut découvert en 1819 par Gay-Lussac et Welter; on ne le connaît qu'à l'état d'hydrate.

312. **Circonstances de sa production.** — L'acide hyposulfurique prend naissance quand on fait arriver un courant d'acide sulfureux dans de l'eau refroidie, tenant en suspension du bioxyde de manganèse finement pulvérisé. La réaction se passe entre 2 équivalents d'acide sulfureux et 1 de bioxyde de manganèse, comme le montre la formule :

$$S^2O^4 + MnO^2 = MnO,S^2O^5.$$

Si l'eau était chaude, il ne se produirait que du sulfate de manganèse :

$$S^2O^4 + 2MnO^2 = 2MnO,S^2O^6.$$

On comprend alors que les deux produits prennent naissance en même temps; toutefois, la proportion de sulfate sera d'autant moindre qu'on opérera à une température plus basse.

En versant du sulfure de baryum dans la dissolution des deux sels, on précipite complètement le manganèse à l'état de sulfure de manganèse insoluble, et l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte également insoluble. Il ne reste dans la liqueur que de l'hyposulfate de

baryte que l'on fait cristalliser. Ce sel permet de préparer l'acide hyposulfurique et les autres hyposulfates.

Les formules suivantes rendent compte de l'action du sulfure de baryum sur le mélange d'hyposulfate et de sulfate de manganèse :

$$MnO,S^2O^5 + BaS = BaO,S^2O^5 + MnS.$$
$$2MnO,S^2O^6 + 2BaS = 2BaO,S^2O^6 + 2MnS.$$

313. **Préparation.** — On l'extrait de l'hyposulfate de baryte, en versant dans la dissolution de ce sel de l'acide sulfurique goutte à goutte jusqu'à précipitation complète de la baryte. Le liquide filtré est concentré d'abord à une douce chaleur, puis dans le vide de la machine pneumatique.

314. **Propriétés.** — C'est un liquide incolore, acide, se décomposant par la chaleur en acide sulfureux et en acide sulfurique hydraté :

$$2(S^2O^5,HO) = S^2O^4 + S^2O^6,H^2O^2.$$

Les sels qu'il forme avec les bases contiennent cinq fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. Leur formule générale est donc :

$$MO,S^2O^5.$$

La chaleur les décompose en sulfate et en acide sulfureux.

315. **Acides de la série thionique.** — Leurs propriétés sont peu différentes, on ne les distingue même d'une façon bien précise que par l'analyse de leurs sels.

Ces acides sont peu stables; à l'ébullition ils se décomposent en acide sulfurique, acide sulfureux et soufre; les dissolutions de leurs sels éprouvent la même décomposition dans les mêmes circonstances.

$$2(MO,S^3O^5) = 2MO,S^2O^6 + S^2O^4 + 2S$$

Traités par les acides étendus, les polythionates ne dégagent pas d'acide sulfureux à froid comme les hyposulfites, mais seulement à l'ébullition, par suite de la décomposition de leur acide. L'acide azotique bouillant les transforme en sulfates avec excès d'acide sulfurique en donnant un dépôt de soufre mou que l'acide n'attaque qu'avec lenteur. La potasse transforme, à l'aide d'une douce chaleur, les trithionates en sulfates et hyposulfites

$$2(KO,S^3O^5) + 2(KO,HO) + Aq = KO,S^2O^6 + 2(KO,S^2O^2) + Aq.$$

Avec les deux autres il y a en même temps production d'une certaine quantité de sulfure de potassium.

Les précipités donnés par les polythionates dans les dissolutions des métaux, tels que le plomb, l'argent noircissent rapidement à l'ébullition, par suite de leur transformation en produits contenant une notable quantité de sulfure.

316. **Acide trithionique.** — On fait digérer pendant longtemps du soufre en fleurs dans une dissolution concentrée de bisulfite de potasse maintenue à une température voisine de 20°. La liqueur se colore d'abord en jaune et se décolore ensuite ; en la laissant refroidir à ce moment, il se dépose du trithionate de potasse très peu soluble dans l'eau. La liqueur contient en outre du sulfate de potasse. Il semblerait que le soufre n'ait d'autre effet que de déterminer le dédoublement du bisulfite en trithionate, comme l'indiquerait la formule suivante :

$$4(KO,HO,S^2O^4) = 2(KO,S^3O^5) + 2KO,S^2O^6 + 2H^2O^2.$$

Mais c'est une hypothèse inadmissible, car si l'on remplace le soufre par du sélénium, il se forme un sel S^2SeO^5KO en même temps qu'il se produit un dépôt de soufre. En réalité, le soufre transforme une portion du sulfite en hyposulfite qui réagit sur le sulfite acide en présence de l'acide sulfureux et donne du trithionate, du sulfate et un dépôt de soufre. On a en effet :

$$4(KO,HO,S^2O^4) + S^2 = 2(KO\ S^2O^2) + 2(KO,HO,S^2O^4) + (S^2O^4\ H^2O^2)$$
$$= 2(KO\ S^3O^5) + 2KO,S^2O^6 + S^2 + H^2O^2$$

D'après MM. Chancel et Diacon, on obtient encore le trithionate de potasse en saturant par l'acide sulfureux un mélange de sulfite acide de potasse et de sulfure de potassium ce qui revient au fond à faire réagir un hyposulfite sur un bisulfite en présence de l'acide sulfureux. On évapore ensuite à une douce chaleur, et l'on reprend la masse par de l'eau, à laquelle on ajoute de l'alcool ; le sel se dépose en cristaux par refroidissement.

On isole l'acide trithionique en précipitant le sel de potasse par l'acide perchlorique, on concentre ensuite la liqueur dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

317. **Acide tétrathionique.** — On ajoute de l'iode à de l'hyposulfite de baryte en suspension dans une petite quantité d'eau (l'hyposulfite

de baryte est peu soluble dans l'eau), il se forme de l'iodure et du tétrathionate de baryte

$$2(BaO,S^2O^2) + I = BaI + BaO,S^4O^5$$

qui, étant aussi peu soluble dans l'eau, cristallise en partie immédiatement. On peut d'ailleurs le séparer complètement de l'iodure de baryum et de l'excès d'iode par l'alcool, qui enlève ces deux corps. Le résidu dissous dans l'eau donne par évaporation spontanée des cristaux de tétrathionate de baryte.

On en extrait l'acide au moyen de l'acide sulfurique en quantité équivalente et la liqueur est filtrée et évaporée dans le vide sec. C'est le plus stable des trois acides.

318. **Acide pentathionique.** — On l'obtient dans la décomposition du chlorure de soufre par l'eau ; mais le meilleur moyen de le préparer consiste à faire passer un courant d'acide sulfureux et d'acide sulfydrique dans de l'eau, où ils réagissent en donnant du soufre et de l'acide pentathionique

$$10HS + 5S^2O^4 + Aq = 10S + 2(S^5O^5,HO) + Aq.$$

On ajoute du carbonate de baryte à la liqueur filtrée, on filtre de nouveau pour séparer le pentathionate d'un peu de sulfate de baryte provenant d'acide sulfurique qui a pu se former en même temps, et si l'on ajoute de l'alcool concentré à la liqueur, on peut obtenir le sel en beaux cristaux.

On en sépare l'acide peu stable par l'acide sulfurique dilué employé en quantité équivalente.

319. **Acide hydrosulfureux** ($S^2O^4H^2$. — SO^2H^2). — La solution d'acide sulfureux, mise au contact du zinc, fournit d'abord un liquide jaune doué de propriétés réductrices très remarquables. Il décolore l'indigo et la teinture de tournesol: Il donne dans les sels de cuivre un précipité d'hydrure de cuivre et un précipité d'argent et de mercure avec les sels de ces métaux.

Cette propriété est due à un acide hydrogèné S^2O^3H,HO, découvert par M. Schützenberger, analogue à l'acide hypophosphoreux et qui prend naissance en même temps que du bisulfite de zinc dans l'action de ce métal sur l'acide sulfureux.

$$3S^2O^4 + 2HO + 2Zn = 2(ZnO,S^2O^4) + S^2O^3H,HO.$$

Cet acide, fort peu stable, se trouble bientôt en déposant du soufre et en donnant de l'acide sulfureux ; mais on connaît mieux son sel de soude que l'on obtient facilement en faisant agir du zinc sur le bisulfite de soude, et séparant par l'alcool le sulfite double de sodium et de zinc qui y est insoluble, de l'hydrosulfite de soude, qui cristallise dans sa solution alcoolique par refroidissement. Ce sel se conserve sans altération au contact de l'air lorsqu'il est sec; mais lorsqu'il est humide, il se transforme rapidement en bisulfite de soude au contact de l'oxygène et se détruit spontanément d'une manière lente en donnant de l'hyposulfite de soude et de l'eau.

$$NaO,S^2O^3H = NaO,S^2O^2 + HO.$$

C'est ce qui explique comment il se forme toujours à la longue dans l'action du zinc sur la dissolution d'acide sulfureux un mélange de bisulfite et d'hyposulfite de zinc et pourquoi l'on a considéré jusque dans ces derniers temps cette réaction consécutive comme la seule qui se produise dans cette circonstance.

L'acide hydosulfureux paraît également se former lorsqu'on verse la dissolution d'acide sulfureux dans un appareil où l'on dégage de l'hydrogène; mais, après quelques instants, sous l'influence de l'acide sulfurique en excès et du zinc, il se transforme en acide sulfhydrique, comme nous l'avons indiqué (274).

CHAPITRE VIII

COMPOSÉS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE, L'AZOTE, LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC

Le soufre forme avec l'hydrogène deux composés : l'un est un acide faible, l'acide sulfhydrique, qui correspond à l'eau par l'ensemble de ses propriétés et par sa composition ; l'autre, le bisulfure d'hydrogène, HS^2, correspond à l'eau oxygénée.

ACIDE SULFHYDRIQUE

$HS = 17$. . . . . 2^{vol}
$H^2S = 34$.

L'acide sulfhydrique a été découvert par Scheele.

320. **Préparation.** — 1° *Par le sulfure de fer.* — On le prépare en faisant réagir de l'acide sulfurique étendu sur du sulfure de fer artificiel. L'opération se fait dans un appareil semblable à celui qui sert dans la préparation de l'hydrogène (fig. 95) ; on met du sulfure de fer en fragments dans le flacon rempli aux deux tiers d'eau ordinaire. On y verse ensuite de l'acide sulfurique par petites portions. Le gaz qui se dégage est recueilli sur l'eau, ou mieux sur le mercure.

Il se forme du sulfate de fer, qui reste en dissolution dans l'eau ; de l'acide sulfhydrique est mis en liberté :

$$2FeS + S^2O^6,H^2O^2 = 2FeO,S^2O^6 + 2HS.$$

Le sulfure de fer se prépare en chauffant un mélange de soufre en fleurs et de limaille de fer à une température élevée. On obtient ainsi une masse fondue qui s'attaque très régulièrement par l'acide sulfu-

rique; mais à cause de la volatilité du soufre et de la nécessité où l'on est de chauffer fortement le mélange pour déterminer la combinaison,

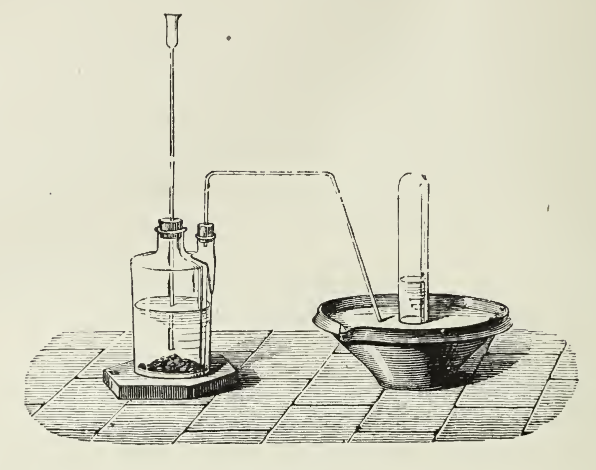


Fig. 95.

il est difficile d'obtenir un produit exempt de fer métallique; aussi l'hydrogène sulfuré préparé par ce procédé contient-il toujours un peu

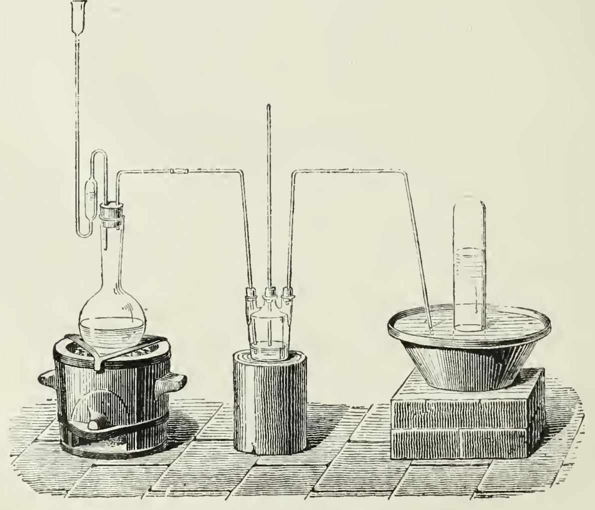


Fig. 96.

d'hydrogène libre, que l'on met en évidence en absorbant l'acide par une dissolution alcaline.

2° *Par le sulfure d'antimoine.* — On obtiendra l'acide sulfhydrique

à l'état de pureté en employant le procédé suivant : On introduit de sulfure d'antimoine naturel bien pulvérisé dans un petit matras avec cinq ou six fois son poids d'acide chlorhydrique concentré (*fig.* 96). On chauffe légèrement : le gaz sulfhydrique se dégage bientôt, il traverse un flacon laveur, contenant de l'eau ou mieux une dissolution d'un sulfure alcalin pour absorber l'acide chlorhydrique entraîné ; on le recueille ensuite sur l'eau ou sur le mercure.

Il se produit dans cette opération du chlorure d'antimoine (beurre d'antimoine) qui reste dans le ballon, et de l'acide sulfhydrique qui se dégage ; c'est ce qu'on indique par la formule :

$$SbS^3 + 3HCl = SbCl^3 + 3HS.$$

Dans cette opération, il se forme toujours une matière jaune rougeâtre sur les parois du ballon qui ne sont pas en contact avec l'acide chlorhydrique concentré ; cette matière est du sulfure d'antimoine, qui prend naissance au contact du chlorure d'antimoine projeté pendant l'ébullition, et du gaz sulfhydrique en excès.

321. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore ayant l'odeur et la saveur des œufs pourris, éminemment délétère : 1/1500 suffit en effet pour tuer un oiseau. On doit tenir compte de cette propriété toutes les fois qu'on le manie ou qu'on le prépare.

Sa densité est 1,1912 ; un litre de ce gaz pèse donc $1,1912 \times 1,293 =$ $1^{gr},53$; il est soluble dans l'eau, qui en dissout environ trois fois son volume à la température ordinaire (13). On prépare la dissolution en faisant passer le gaz préparé au moyen du sulfure de fer dans de l'eau récemment bouillie. On la conserve dans des flacons bien bouchés, pour éviter l'action oxydante de l'air. L'acide sulfhydrique peut être liquéfié à la température ordinaire, sous l'influence d'une pression assez considérable (16 atmosphères à 0°). On l'obtient plus facilement à l'état liquide, en introduisant dans un tube, que l'on ferme ensuite à la lampe, du bisulfure d'hydrogène, (327), qui se décompose spontanément en soufre et hydrogène sulfuré :

$$HS^2 = S + HS.$$

Cette décomposition s'opérant dans un espace limité, le gaz sulfhydrique finit par acquérir la pression qui convient à l'acide liquide à la

température ambiante; à partir de ce moment, tout le gaz qui se dégage doit nécessairement se liquéfier. Il se dépose en même temps dans le tube des cristaux octaédriques de soufre.

En refroidissant l'acide sulfhydrique à — 80° (dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther), on le transforme en une masse cristalline transparente.

La chaleur rouge et l'électricité décomposent ce gaz en soufre et hydrogène.

322. **Propriétés chimiques. Action de l'oxygène.** — L'hydrogène sulfuré, formé de deux éléments combustibles, est nécessairement combustible; il s'enflamme en effet au contact d'une bougie, en donnant une flamme bleue. Les produits de la combustion sont de l'eau et de l'acide sulfureux; il se dépose en outre un peu de soufre sur les parois de l'éprouvette, parce que la combustion est incomplète. Ce dépôt ne se produirait pas, si l'oxygène était en quantité suffisante. On le démontre en enflammant un mélange formé avec 1 volume d'acide sulfhydrique et 1 volume 1/2 d'oxygène ; il se produit une détonation, mais sans dépôt de soufre :

$$2HS + 6O = S^2O^4 + 2HO.$$

A la température ordinaire, l'acide sulfhydrique et l'oxygène secs sont sans action l'un sur l'autre; il n'en est pas de même s'ils sont humides. Aussi voit-on la dissolution d'acide sulfhydrique se décomposer au contact de l'air, en donnant de l'eau et un dépôt laiteux de soufre :

$$HS + O = S + HO.$$

Cette oxydation est beaucoup plus complète en présence des corps poreux, surtout si la température s'élève à 40° ou 50°; le soufre se transforme alors en acide sulfurique :

$$2HS + 8O = S^2O^6,H^2O^2.$$

Ce phénomène se produit constamment dans les établissements d'eaux sulfureuses; c'est à l'acide sulfurique formé dans les pores des tissus au contact de l'acide sulfhydrique humide et de l'oxygène de l'air, qu'il faut attribuer la carbonisation rapide des rideaux des chambres de bains (Dumas).

Citons encore l'expérience suivante, due à Thenard. Si l'on introduit

un charbon bien imprégné d'acide sulfhydrique dans une éprouvette remplie d'oxygène et placée sur la cuve à mercure, il y a souvent détonation au bout de quelques minutes. Il se produit, dans cette circonstance, de l'eau et de l'acide sulfureux.

323. **Action des composés oxygénés.** — Plusieurs composés oxygénés peuvent réagir sur l'acide sulfhydrique, en oxydant plus ou moins complètement ses éléments. Nous allons examiner ici l'action des principaux.

1° *Composés de l'azote.* — Si l'on verse un peu d'acide azotique fumant dans un flacon plein de gaz sulfhydrique, le gaz est décomposé sur-le-champ ; le flacon se remplit de vapeur d'acide hypozoatique, et du soufre se dépose sur les parois du flacon. La réaction est souvent très vive et l'acide sulfhydrique peut alors s'enflammer ; aussi faut-il n'opérer que sur de petits flacons pour éviter tout accident. La réaction est représentée par la formule :

$$HS + AzO^5,HO = S + AzO^4 + 2HO.$$

Le bioxyde d'azote mélangé à l'acide sulfhydrique est ramené lentement à l'état de protoxyde d'azote.

2° *Action de l'acide sulfureux.* — On introduit, dans une éprouvette placée sur la cuve à mercure, 1 volume d'acide sulfhydrique et 1 volume d'acide sulfureux ; il ne se produit aucune action ; mais si l'on fait arriver un peu d'eau dans l'éprouvette au moyen d'une pipette recourbée, les deux gaz disparaissent peu à peu en donnant un abondant dépôt de soufre ; il se produit en même temps de l'eau et de l'acide pentathionique (318) :

$$10HS + 5S^2O^4 = 2S^5O^5 + 5H^2O^2 + 10S.$$

Mais si l'on fait réagir les deux gaz à une température élevée, il ne se produira que du soufre et de l'eau, si le volume de l'acide sulfhydrique est double de l'acide sulfureux :

$$4HS + S^2O^4 = 6S + 4HO.$$

Cette expérience est importante; elle montre que si l'hydrogène sulfuré se trouve en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène pour produire la combustion complète, l'hydrogène doit brûler le premier, car le soufre ne peut donner d'acide sulfureux, en brûlant, que lorsque tout l'hydrogène de l'acide sulfhydrique a été transformé en eau, puis-

que l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux ne peuvent exister ensemble à une température élevée.

Par conséquent, 1 volume d'acide sulfhydrique et 1/2 volume d'oxygène ou 2 volumes 1/2 d'air donneraient, en brûlant, du soufre et de l'eau :

$$HS + O = S + HO.$$

3° *Acide sulfurique.* — L'acide sulfhydrique est difficilement absorbé par l'acide sulfurique concentré ; celui-ci finit néanmoins par se troubler, parce qu'il se produit du soufre; en même temps il prend l'odeur d'acide sulfureux :

$$2HS + S^2O^6,H^2O^2 = 2S + S^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Cette réaction marche plus facilement à chaud ; on comprend alors pourquoi l'on ne décompose pas le sulfure d'antimoine par l'acide sulfurique dans la préparation de l'hydrogène sulfuré (320). Le sulfure d'antimoine ne peut s'attaquer que par l'acide concentré en excès et à une température élevée ; mais alors du soufre est mis en liberté, et ce corps lui-même peut réduire partiellement l'acide sulfurique en dégageant de l'acide sulfureux (300), de sorte qu'il ne se dégagerait dans cette opération que du gaz sulfureux.

324. **Composition.** — On chauffe dans une cloche courbe un volume déterminé de cet acide avec un petit morceau d'étain : on maintient l'étain fondu pendant 25 à 30 minutes, et on laisse refroidir l'appareil ; on voit alors que le volume du gaz n'a pas varié, mais qu'il est transformé en hydrogène pur.

Si de la densité du gaz sulfhydrique.	1,1912
On retranche la densité de l'hydrogène.	0,0692
Il reste.	1,1220

qui est, à très peu près, la moitié de la densité de la vapeur de soufre.

Par conséquent, la composition de l'acide sulfhydrique est la même que celle de l'eau, puisque 1 volume d'hydrogène et 1/2 volume de vapeur de soufre forment 1 volume d'acide sulfhydrique.

On en déduit la composition suivante en poids :

Hydrogène.	5,31
Soufre	94,19
	100,00

La formule SH, qui exprime la composition de l'acide sulfhydrique,

correspondra à 2 volumes, si l'on suppose, comme nous l'avons admis jusqu'ici, que le symbole H corresponde toujours à 2 volumes.

On ne peut employer le potassium dans cette analyse, parce que les métaux alcalins forment avec l'acide sulfhydrique des sulfhydrates de sulfure, de même que l'eau, en présence des métaux alcalins, donne naissance à des hydrates d'oxyde. On n'obtiendrait donc avec le potassium que la moitié de l'hydrogène contenu dans l'acide sulfhydrique. On a en effet :

$$2HS + K = KS,HS + H.$$

Pour l'eau, la réaction analogue est représentée par la formule :

$$2HO + K = KO,HO + H.$$

525. **État naturel.** — On le trouve dans certaines eaux minérales, quelquefois libre, mais ordinairement à l'état de sulfure de sodium, comme dans les eaux des Pyrénées (Cauterets, Luchon, Barèges, etc.), qui doivent à ce corps leurs propriétés médicinales. Il se produit constamment dans les eaux chargées de sulfates qui sont réduits en sulfures par le contact prolongé des matières organiques. L'acide carbonique de l'air en dégage alors le gaz sulfhydrique.

Les fosses d'aisances en laissent dégager de très notables quantités dans l'atmosphère ; il provient alors de la décomposition des matières sulfurées et azotées qui y sont contenues; aussi est-il toujours combiné dans ce cas à l'ammoniaque, avec laquelle il forme un sulfhydrate volatil aussi dangereux que le gaz sulfhydrique lui-même : c'est le *plomb*, qui frappe souvent d'asphyxie les ouvriers vidangeurs. On sait les effets que produisent ces émanations sur les métaux tels que l'argent et le cuivre, et sur les peintures à base de plomb : tous ces corps sont rapidement noircis. Cet effet est dû à l'acide sulfhydrique, qui a la propriété de former, avec beaucoup de métaux ou de composés métalliques, des sulfures noirs.

On peut facilement détruire le sulfhydrate d'ammoniaque contenu dans les fosses d'aisances et en rendre la vidange moins dangereuse pour les ouvriers et moins désagréable pour le voisinage. Il suffit d'y verser une quantité convenable d'une dissolution de sulfate de fer en cristaux. L'acide sulfhydrique et l'oxyde de fer se combinent et donnent naissance à du sulfure de fer insoluble et à de l'eau qui s'unit à l'ammoniaque et à l'acide sulfurique pour former du sulfate d'ammoniaque :

$$2FeO,S^2O^6 + 2(AzH^4S) = 2AzH^4O,S^2O^6 + 2FeS.$$

Il est bien entendu qu'on peut remplacer le sel de fer par d'autres sels métalliques ; nous n'avons pris cet exemple que parce qu'il est toujours facile de se procurer partout du sulfate de fer à très bon marché.

BISULFURE D'HYDROGÈNE

$HS^2 = 33.$

326. **Préparation.** — On verse goutte à goutte une dissolution de bisulfure de calcium dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Il se produit du chlorure de calcium et du bisulfure d'hydrogène, matière huileuse qui se rassemble bientôt au fond du vase :

$$CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2.$$

Pour séparer facilement le bisulfure d'hydrogène, on opère dans un entonnoir à robinet. Lorsque le liquide huileux s'est rassemblé à la partie inférieure de l'entonnoir, on le fait écouler, en ouvrant avec précaution le robinet.

Si le sulfure alcalin contient plus de soufre, l'excès de soufre se dissout dans le bisulfure d'hydrogène formé.

Le bisulfure de calcium s'obtient en faisant bouillir une partie de soufre en fleur et autant de chaux éteinte dans 5 parties d'eau.

327. **Propriétés physiques.** — Liquide jaunâtre, d'une consistance variable avec la quantité de soufre qu'il tient en dissolution. Son odeur est particulière et désagréable ; elle agit vivement sur les yeux ; ne se solidifie pas à — 20° ; se décompose rapidement vers 60 ou 70° en acide sulfhydrique et en soufre. Cet effet se produit lentement à la température ordinaire : on utilise cette propriété pour obtenir l'hydrogène sulfuré liquide (321).

328. **Propriétés chimiques.** — Il est nécessairement combustible; il possède, comme l'eau oxygénée, la singulière propriété de se décomposer au contact de certains corps, parmi lesquels nous trouvons le charbon et les métaux précieux ; il se dégage alors de l'acide sulfhydrique, et il se dépose du soufre.

Beaucoup d'oxydes, et notamment la potasse et la soude, produisent le même effet. L'oxyde d'or et l'oxyde d'argent sont réduits avec incandescence quand on verse sur eux, goutte à goutte, du bisulfure d'hydrogène ; il se produit alors de l'eau et du soufre.

Les sulfures, et surtout les polysulfures alcalins, le décomposent rapidement. On comprend alors pourquoi il faut verser le polysulfure alcalin dans l'acide chlorhydrique et ne pas faire l'inverse; l'acide chlorhydrique donne d'ailleurs plus de stabilité au bisulfure, comme à l'eau oxygénée.

329. **Composition.** — Sa composition se détermine en introduisant une ampoule contenant un poids connu de bisulfure d'hydrogène dans une éprouvette remplie de mercure. En chauffant le haut de l'éprouvette, on brise l'ampoule et l'on décompose le bisulfure en acide sulfhydrique, que l'on mesure, et en soufre; on déduit le poids de ce dernier par différence. On trouve ainsi une composition variable, qu'on peut toujours interpréter en supposant que le bisulfure d'hydrogène contient plus ou moins de soufre en dissolution. Il pourrait se faire cependant qu'il y eût plusieurs sulfures d'hydrogène analogues aux polysulfures alcalins.

SULFURES D'AZOTE, DE PHOSPHORE ET D'ARSENIC

330. **Sulfure d'azote** (AzS^2. — AzS). — Cette combinaison correspond par sa composition au bioxyde d'azote. MM. Fordos et Gélis, qui l'ont particulièrement étudié, le préparent en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans du chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone. Par l'action prolongée de l'ammoniaque, on obtient une liqueur rouge orange limpide, au fond de laquelle on trouve un dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque. Cette liqueur, évaporée à la température ordinaire, laisse d'abord déposer du soufre, puis du sulfure d'azote en prismes rhomboïdaux transparents, d'un jaune d'or :

$$3S^2Cl + 4AzH^3 = AzS^2 + 4S + 3(AzH^3,HCl).$$

Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine; sa solution dans le sulfure de carbone ne se conserve pas sans altération. Il détone par le choc ou lorsqu'on le porte à la température de 150 à 160°.

C'est un composé explosif comme le bioxyde d'azote (Berthelot).

La réaction

$$Az + S^2 \text{ solide} = AzS^2 \text{ solide}$$

est accompagnée d'une absorption de chaleur de $-32^{cal},2$.

SULFURES DE PHOSPHORE

331. **Généralités.** — La combinaison du soufre et du phosphore ordinaire a lieu au-dessous de 100° avec beaucoup d'énergie ; elle peut même être accompagnée d'une vive explosion ; on l'effectue d'ordinaire en faisant agir le soufre sur le phosphore fondu sous l'eau. On peut obtenir ainsi deux sulfures de phosphore Ph^2S, et PhS, liquides à la température ordinaire. Avec le phosphore rouge, la réaction n'a lieu que bien au-dessus de 100°; elle est également très énergique ; mais elle ne fournit jamais que l'un des trois sulfures Ph^2S^3,PhS^3 et PhS^5, selon les proportions des deux métalloïdes employés ; c'est qu'en effet les deux sulfures obtenus avec le phosphore ordinaire, chauffés à une température supérieure à 100°, se transforment avec un vif dégagement de chaleur et de lumière en phosphore rouge et sesquisulfure de phosphore. Nous dirons quelques mots des quatre derniers sulfures.

332. **Protosulfure** (PhS. — Ph^2S). — Il correspond à l'acide hypophosphoreux et possède comme lui des propriétés acides ; il se dissout, en effet, dans les sulfures alcalins, avec lesquels il forme des sulfhypophosphites analogues aux hypophosphites. On le prépare en dissolvant une partie de soufre dans deux parties de phosphore fondu sous l'eau. On obtient ainsi un liquide opalin, qu'on éclaircit en le filtrant sous l'eau à travers un linge fin ou même en le traitant par l'ammoniaque. Il se concrète en une masse cristalline jaune à quelques degrés au-dessous de 0 ; il est facilement oxydable ; l'eau froide agit lentement sur lui, mais l'eau bouillante le décompose rapidement en acide sulfhydrique et acide hypophosphoreux.

333. **Sesquisulfure** (Ph^2S^3. — Ph^4S^3). — Ce composé, découvert par M. G. Lemoine, s'obtient facilement en chauffant au bain de sable, dans un grand ballon de verre, un mélange intime de trois parties de soufre pulvérisé et de quatre de phosphore rouge bien sec. Vers 150 ou 160°, la combinaison a lieu avec une vive projection. C'est pour cela qu'il est indispensable de faire l'opération dans de grands ballons, qu'il est bon de remplir d'acide carbonique. La préparation des deux autres composés s'effectue de la même manière, en faisant varier la proportion du soufre. Le sesquisulfure est un corps solide d'un jaune pâle et d'un aspect assez analogue à celui du soufre; il fond vers 142° en prenant une teinte rougeâtre; il entre en ébullition entre 410 et 420°, dans une atmosphère de gaz inerte.

Il est soluble dans le chlorure et le chlorosulfure de phosphore, et principalement dans le sulfure de carbone, qui en dissout 60 p. 100 de son poids à la température ordinaire et beaucoup plus à chaud ; par refroidissement, il le laisse déposer en prismes rhomboïdaux droits assez volumineux ; on l'obtient également cristallisé par fusion sous cette forme. Par sublimation, on l'obtiendrait cristallisé en cubes ; ce serait donc un corps dimorphe.

A l'état solide, sa densité est 2,1 : sa densité de vapeur prise à 410° et à 860° est sensiblement égale à 8, ce qui correspond à deux volumes de vapeur.

Ce qui le distingue tout particulièrement des autres sulfures du phosphore, c'est son inaltérabilité presque complète sous l'influence de l'air et de l'eau à froid, et même à 100°. L'action de l'eau est très lente, elle est d'ailleurs peu connue. La potasse caustique le dissout même à froid avec dégagement de chaleur, mais elle ne fournit pas de composé Ph^2O^3 correspondant au sulfure. Il se forme un mélange de phosphite et de sulfure de potassium en même temps qu'il se dégage un mélange d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène, non spontanément inflammable. Il se dissout également dans les sulfures alcalins, mais les produits de cette réaction n'ont pas été étudiés.

334. **Trisulfure de phosphore** (PhS^3. — Ph^2S^3). — Correspond à l'acide phosphoreux. Il se distingue du précédent par son insolubilité dans le sulfure de carbone et les composés chlorés du phosphore. On ne l'obtient sous forme cristalline qu'en le sublimant dans une atmosphère privée d'oxygène. C'est un corps d'un jaune citron, peu fusible (vers 300°), qui s'altère rapidement sous l'influence de l'air et de l'eau et plus facilement encore en présence des alcalis :

$$6HO + PhS^3 = PhO^3,3HO + 3HS, \quad 5KO + Aq + PhS^3 = 2KO,HO,PhO^3 + 3KS + Aq.$$

Il s'unit aux sulfures alcalins et basiques pour former des combinaisons correspondant aux phosphites.

335. **Pentasulfure de phosphore** (PhS^5. — Ph^2S^5). — On le prépare comme le précédent en chauffant ensemble 4 équivalents de soufre et 1 équivalent de protosulfure. On obtient ainsi un liquide jaune pâle, qui cristallise par refroidissement et par sublimation. L'eau le décompose en acide phosphorique et acide sulfhydrique :

$$PhS^5 + 8HO = PhO^5,3HO + 5HS.$$

Il forme avec les sulfures alcalins des combinaisons bien définies analogues aux phosphates bibasiques.

336. **Sulfoxyphosphates.** — Les combinaisons des sulfures de phosphore PhS, PhS^2 et PhS^3 avec les sulfures alcalins nous ont donné des composés analogues, des hypophosphites, des phosphites et des pyrophosphates. Nous trouverons les correspondants des phosphates ordinaires dans les sulfoxyphosphates de M. Wurtz.

Lorsqu'on traite le sulfochlorure de phosphore, $PhCl^3S^2$, par la soude, on obtient un sel, $3NaO, PhO^3S^2 + 24HO$, qui cristallise, dans le même système que le phosphate tribasique $3NaO,PhO^5 + 24HO$. Ce sel permet de préparer d'autres sulfoxyphosphates. L'acide de ces sels est peu stable.

SULFURES D'ARSENIC.

337. **Propriétés principales.** — On connaît trois sulfures d'arsenic, deux se trouvent dans la nature : ce sont l'orpiment AsS^3 (sulfure jaune d'arsenic) et le réalgar AsS^2 (sulfure d'arsenic rouge). Le troisième est un produit de laboratoire ; il a pour composition AsS^5. Ces sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins, et il faut remarquer que les sulfures AsS^3 et AsS^5 correspondent par leur composition aux acides arsénieux et arsénique et qu'ils forment avec les sulfures alcalins des sulfosels correspondant aux arsénites et surtout aux arséniates. On peut également obtenir un acide oxygéné et sulfuré à la fois de l'arsenic, en traitant l'arséniate acide de potasse par l'hydrogène sulfuré (Cloez et Bouquet). Ce composé, qui a pour formule AsO^3S^2, correspond à l'acide sulfoxyphosphorique et donne des sels isomorphes avec les arséniates. Ces faits et ceux du même genre que nous avons constatés pour les sulfures de phosphore, montrent bien l'analogie étroite qui existe entre le soufre et l'oxygène, puisque ces deux corps peuvent se remplacer en totalité ou en partie sans que les propriétés fondamentales du composé en soient modifiées.

1° *Pentasulfure* (AsS^5 — As^2S^5). — On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'arséniate, à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique. Il se précipite très lentement sous forme de poudre d'un jaune pâle.

2° *Orpiment* (AsS^3 — As^2S^3). — On le trouve dans la nature en masses lamelleuses d'une belle couleur jaune, brillantes et transparentes, et très facilement clivables. On le prépare artificiellement, en faisant

passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsénieux acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Il se précipite instantanément sous forme d'une poudre d'un beau jaune citron, susceptible d'être fondue distillée sans décomposition. Grillé à l'air, il se transforme, comme le précédent, en acide sulfureux et acide arsénieux; chauffé dans un tube de verre avec du carbonate de soude et un peu de cyanure de potassium, il laisse dégager son arsenic, qui se porte à la partie supérieure du tube sous forme d'un anneau miroitant.

3° *Réalgar* (AsS^2 — As^2S^2). — On le trouve dans la nature en cristaux transparents d'un jaune rougeâtre. On peut le préparer en fondant ensemble le soufre et l'arsenic en proportions convenables. Il est employé comme couleur et pour la coloration des flammes dans les feux d'artifice.

CHAPITRE IX

SÉLÉNIUM — TELLURE

SÉLÉNIUM

$Se = 39,75 \ldots\ldots\ 1^{vol.}$

$Se = 79,5$

338. **État naturel.** — Le sélénium est peu abondant dans la nature; il entre, néanmoins, dans la composition d'un assez grand nombre de minéraux; on connaît, en effet, des séléniures naturels de cadmium, de fer, de nickel, de cuivre, de mercure, de plomb et d'argent; récemment on a même trouvé un séléniure complexe de cuivre, d'argent et de thallium. La *zorgite* (séléniure double de cuivre et de plomb), qui provient de la République Argentine, renferme 30,8 pour 100 de sélénium; c'est le minerai le plus riche, et le traitement industriel de cette matière a permis, dans ces dernières années, d'abaisser beaucoup le prix du sélénium. Le sélénium existe dans le soufre des îles de Lipari et dans les pyrites de certaines provenances, comme celles de Falhun en Suède et de Saint-Bel en France. C'est en recherchant le tellure, qu'il croyait exister dans les dépôts qui se forment dans les chambres de condensation des fabriques d'acide sulfurique où l'on produisait l'acide sulfureux par la calcination des pyrites, que Berzelius découvrit le sélénium (1817).

339. **Préparation.** — On extrait le sélénium des dépôts des chambres de plomb qui en contiennent, en les fondant avec de l'azotate et du carbonate de potasse, après les avoir lavés et séchés. Le sélénium et le soufre passent à l'état de séléniates et de sulfates. On traite par l'eau pour séparer les matières insolubles, oxydes métalliques, etc., puis on

additionne la liqueur d'acide chlorhydrique en excès, ce qui transforme l'acide sélénique en acide sélénieux, et, après l'avoir réduite à un petit volume, on la sature par un courant d'acide sulfureux et l'on porte à l'ébullition. L'acide sulfureux désoxyde l'acide sélénieux, qui se précipite sous forme d'une matière rouge floconneuse qui se contracte pendant l'ébullition. Cette méthode, due à Wohler, peut également s'appliquer à l'extraction du sélénium des séléniures métalliques naturels; mais il vaut mieux, dans ce cas, d'après le même savant, traiter le minerai finement pulvérisé par l'acide chlorhydrique, qui lui enlève ses carbonates terreux, et chauffer au rouge sombre le résidu lavé et séché avec son poids de flux noir (mélange de carbonate de potasse et de charbon). On transforme ainsi le sélénium en séléniure de potassium, que l'on sépare des métaux (cuivre, plomb, argent), auxquels il était uni au moyen d'eau bouillante bien privée d'air. Le liquide coloré, ainsi obtenu, exposé à l'air dans de larges capsules, en absorbe l'oxygène et laisse déposer une poudre grise cristalline de sélénium, qu'on lave et qu'on distille après l'avoir séchée.

Nous avons signalé (292) la présence du sélénium dans l'acide sulfurique commercial préparé avec des pyrites sélénifères. Dans la préparation industrielle du sulfate de soude, par le sel marin et l'acide sulfurique, le sélénium libre ou provenant de la réduction de l'acide sélénieux par les matières organiques du sel ou le plomb des cuvettes, est volatilisé à la température élevée des fours, entraîné avec le gaz chlorhydrique, et vient se condenser dans les touries et les colonnes de condensation. Il se forme à la longue, dans ces appareils, des dépôts notables, renfermant jusqu'à 45 pour 100 de sélénium, et qui constituent une source de ce métalloïde abondante et facile à purifier.

340. **Propriétés physiques.** — Le sélénium, qui se rapproche beaucoup du soufre par ses propriétés chimiques, se présente comme lui sous divers états allotropiques, qui ne sont pas encore bien connus. Ainsi le sélénium obtenu en réduisant l'acide sélénieux par l'acide sulfureux est, sous forme de flocons rouges, insoluble dans le sulfure de carbone; celui qu'on obtient par l'oxydation lente des dissolutions des séléniures alcalins est noir, cristallin et insoluble dans le sulfure de carbone.

A ces variétés insolubles se rattachent le sélénium vitreux, qu'on obtient en refroidissant brusquement le sélénium fondu, et le sélénium métallique qui résulte de la transformation lente de la variété vitreuse. Le sélénium vitreux constitue une masse noire brillante, à cassure con-

choïde. Vu par transparence sous une faible épaisseur, il est rouge. Sa densité est alors 4,28.

A la température ordinaire, il se transforme très lentement en sélénium cristallisé, en prenant une teinte grisâtre et une cassure finement grenue. On peut le transformer plus rapidement en sélénium cristallin en le pulvérisant et surtout en le chauffant; il donne alors une poussière rouge foncé. Regnault a observé qu'en élevant lentement la température du sélénium vitreux, lorsque le thermomètre indiquait 96 à 97°, la température montait tout d'un coup avec une grande rapidité, et, en peu de minutes, elle dépassait 200°. C'est un phénomène analogue à celui qui se produit avec le soufre mou. La surface du sélénium ainsi modifié présente une couleur d'un gris bleuâtre et un éclat franchement métallique. La cassure ressemble alors à celle de la fonte grise et la masse peut s'aplatir sous le marteau avant de se casser. La densité du sélénium métallique est 4,8 environ.

Le sélénium vitreux est insoluble dans le sulfure de carbone, mais fondu et coulé dans l'eau froide en petits grains, et abandonné dans un vase fermé en présence du sulfure de carbone, il se dissout lentement dans ce liquide.

Le sélénium, provenant de la décomposition par la pile de l'acide sélénhydrique ou l'oxydation lente à l'air libre de sa dissolution, est presque complètement soluble dans le sulfure de carbone (Berthelot).

Au reste, la solubilité du sélénium dans le sulfure de carbone est toujours très faible; à 0°, le sulfure de carbone en dissout 0,00016 de son poids; à 46° il en dissout 0,001 environ; il y cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, d'après Mitscherlich. Le sélénium est complètement insoluble dans l'eau; il est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré; l'addition d'un peu d'eau le précipite.

Le sélénium vitreux se ramollit vers 100°, et, si on le laisse refroidir après l'avoir porté à cette température, il reste mou pendant un certain temps et peut s'étirer en longs fils. Il fond vers 250° (Sacc.), tandis que le sélénium cristallisé d'après Hittorff fond à 217°, sans subir de ramollissement préalable.

Le sélénium bout à 665° (Troost) et se transforme en un gaz jaune, qui se condense en gouttelettes rougeâtres sur les parois de la cornue de verre où l'on fait l'opération. Sa densité de vapeur est :

7,67 à 860°
6,57 à 930°
5,7 à 1420°

d'après les recherches de M. H. Sainte-Claire Deville et M. Troost. Elle tend donc vers le nombre 5,6, qui représente la densité de vapeur théorique de ce corps.

341. **Conductibilité électrique.** — Le sélénium vitreux ne conduit pas l'électricité, tandis que le sélénium métallique est bon conducteur. Cette variété de sélénium présente, sous ce rapport, une propriété singulière qui a reçu, dans ces dernières années, une curieuse application. Lorsque le sélénium est exposé à la lumière, sa conductibilité électrique augmente et les variations de sa conductibilité sont en rapport avec l'intensité de la radiation. C'est en s'appuyant sur cette propriété que M. Graham Bell a construit l'appareil connu sons le nom de *photophone*.

342. **Propriétés chimiques.** — Chauffé au contact de l'air, le sélénium brûle avec une flamme d'un bleu rougeâtre, en répandant une odeur très forte, analogue à celle des choux pourris. Il se transforme alors en acide sélénieux. Il est attaqué par les métalloïdes, qui s'unissent directement au soufre; il forme avec les métaux des séléniures isomorphes des sulfures correspondants. Les matières oxydantes le transforment en acide sélénieux ou en acide sélénique; l'acide azotique, l'eau régale, donnent de l'acide sélénieux; mais si l'oxydation a lieu en présence d'une base, si l'on fond par exemple du séléninm en présence de l'azotate de potasse, il se forme du séléniate de potasse.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SÉLÉNIUM.

Le sélénium forme avec l'oxygène deux composés correspondant à l'acide sulfureux et à l'acide sulfurique :

l'acide sélénieux.	$SeO^2(Se\Theta^2)$.
et l'acide sélénique.	$SeO^3,HO(Se\Theta^4H^2)$

ACIDE SÉLÉNIEUX

$SeO^2 - Se\Theta^2$.

343. **Propriétés.** — Corps solide, incolore, volatil vers 300° et cristallisable. Sa vapeur a la couleur du chlore. Il est très soluble dans l'eau, surtout quand elle est chaude, et peut cristalliser par évaporation en prismes qui ressemblent à ceux du salpêtre; ces cristaux con-

tiennent de l'eau d'hydratation que la chaleur peut leur enlever. Cette dissolution est nettement acide. On peut réduire l'acide sélénieux en ajoutant à sa dissolution de l'acide chlorhydrique et une lame de zinc ou de fer; on obtient la réduction complète de l'acide sélénieux en ajoutant à la dissolution de l'acide chlorhydrique et faisant passer dans la liqueur chaude un courant d'acide sulfureux; il se dépose du sélénium rouge pulvérulent et amorphe. Les bisulfites alcalins produisent le même effet.

ACIDE SÉLÉNIQUE

$SeO^3,HO — Se\Theta^4H^2$.

544. **Propriétés.** — Il a la plus grande ressemblance avec l'acide sulfurique ; les séléniates sont isomorphes des sulfates.

Liquide très acide et très dense, très avide d'eau comme l'acide sulfurique ordinaire, non réductible par l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux ; chauffé avec l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore et se transforme en acide sélénieux. Il dissout le fer et le zinc sans se réduire, en dégageant de l'hydrogène.

On prépare cet acide en traitant par l'acide sulfhydrique du séléniate de plomb en suspension dans l'eau. Il se forme du sulfure de plomb et l'acide sélénique reste dans la liqueur qu'on peut évaporer, jusqu'au moment où sa densité est 2,6. Quant au séléniate de plomb, il s'obtient par un sel de plomb en précipitant le séléniate de potasse, que l'on prépare en chauffant le sélénium avec l'azotate de potasse. On peut encore obtenir l'acide sélénique on faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant du sélénium en suspension.

345. **Acides contenant du soufre et du sélénium.** — On ne connaît pas d'acide du sélénium correspondant à l'acide hyposulfureux ou aux acides polythioniques, mais il existe cependant des composés de cet ordre dans lesquels une partie du soufre est remplacée par une quantité correspondante de sélénium, ce qui montre bien la ressemblance de ces deux corps.

M. Cloez, en chauffant du sulfite neutre de potasse avec du sélénium, a obtenu un composé dont la formule est $KO, SeSO^2$, et qui correspond, par conséquent, à l'hyposulfite de potasse KO, S^2O^2. L'action du sélénium sur le bisulfite de potasse est aussi analogue à celle du soufre sur ce même corps; elle donne (316) naissance à un trithionate sélénié et à du sulfate de potasse. (Ratke.)

$$2Se + 4(KO,S^2O^4) = 2KO,S^2O^6 + 2(KO,S^2SeO^5) + 2S.$$

L'hyposulfite sélénié se dépose de ses dissolutions concentrées en tablettes hexagonales brillantes et déliquescentes. Les acides décomposent ce sel en mettant du sélénium et de l'acide sulfureux en liberté ; l'eau de baryte détermine dans sa dissolution un précipité de sulfite de baryte et de sélénium. L'azotate ammoniacal d'argent le transforme en sulfate et séléniure d'argent.

Sous l'influence de la chaleur, il se transforme, en brunissant, en séléniure et en acide sulfureux.

Le trithionate sélénié KO, S^2SeO^5 forme de petits cristaux incolores, brillants et inaltérables à l'air. Il est bien moins soluble que le précédent, il n'est pas détruit par la baryte. Les acides le détruisent à l'ébullition, en dégageant de l'acide sulfureux avec dépôt de sélénium. L'azotate d'argent ammoniacal le décompose comme l'hyposulfite sélénié; il se forme, en outre, de l'acide sulfurique, qui s'unit à l'excès d'ammoniaque :

$$2(KO,S^2SeO^5) + 2AgO + 2HO = 2AgSe + 2KO,S^2O^6 + 2HO,S^2O^6.$$

HYDROGÈNE SÉLÉNIÉ

$HSe = 40,75$. . . . . $2^{vol.}$

$H^2Se = 81,50$

346. **Propriétés.** — Ce gaz a une odeur analogue à celle de l'acide sulfhydrique, mais il est encore plus désagréable et plus dangereux à respirer ; son odeur émousse ou détruit pendant plusieurs heures le sens de l'odorat. Sa solution dans l'eau est un acide très faible que le contact de l'air décompose en précipitant du sélénium rouge cinabre. Il est combustible.

On le prépare en traitant le séléniure de fer par l'acide sulfurique étendu ou l'acide chlorhydrique. La combinaison de l'hydrogène et de la vapeur de sélénium a lieu directement lorsqu'on fait passer leur mélange sur de la pierre ponce chauffée à 460°. Mais la présence d'un corps poreux n'est pas indispensable à la réaction ; lorsqu'on chauffe en tube scellé, à des températures supérieures à 200°, du sélénium et de l'hydrogène, il se forme de l'acide sélénhydrique ; toutefois la réaction est incomplète ; elle est limitée par la décomposition par la chaleur de l'acide sélénhydrique.

M. A. Ditte, en étudiant ces deux réactions inverses, a constaté un fait

que nous n'avons pas encore eu l'occasion de signaler, l'existence d'un *maximum de tension de dissociation*[1].

347. **Dissociation de l'hydrogène sélénié.** — Si, après avoir chauffé un tube scellé renfermant du sélénium et de l'hydrogène, à des températures comprises entre 200° et 640°, jusqu'à ce que l'équilibre soit établi, on *refroidit brusquement* le tube, et si l'on détermine la proportion d'hydrogène sélénié formé, on trouve ;

Températures.	
203°	0,0
250	6,8
305	22,4
350	37,8
440	51,7
520	63,9
590	47,3
640	43,1

C'est donc vers 520° que la proportion d'hydrogène sélénié formé est maxima. Si au lieu de déterminer un refroidissement brusque, on laisse le tube revenir lentement à la température ordinaire, on trouve, en comparant la tension de l'hydrogène sélénié à la tension de ce gaz observée dans un tube porté à la même température et refroidi brusquement, que cette tension a diminué. Chauffons, en effet, un tube à 520°, de façon qu'il renferme la quantité maxima d'hydrogène sélénié, c'est-à-dire 63,9 pour 100, puis maintenons-le pendant longtemps à des températures comprises entre 150° et 440°, nous trouverons pour la proportion d'acide non décomposé les nombres suivants :

Températures.	
155°	37,0
205	27,7
255	24,6
270	20,2
305	22,6
325	28,9
350	37,9
440	51,7

Tous ces nombres sont inférieurs à la tension la plus élevée 63,9 ; l'hydrogène sélénié s'est donc dissocié par abaissement de température et la dissociation est maxima vers 270°.

[1] L'existence d'un maximum de dissociation a été mise en évidence pour la première fois par MM. Troost et Hautefeuille en étudiant le sesqui-chlorure de silicium (621).

En résumé, l'hydrogène sélénié stable à la température ordinaire, commence à se dissocier vers 150° ; le maximum de tension de dissociation a lieu vers 270°, puis la tension diminue, elle passe par un minimum vers 520° pour croître de nouveau, se comportant en cela, aux températures supérieures à 520°, comme les corps que nous avons étudiés jusqu'ici, l'eau, l'acide chlorhydrique, etc.

Comme conséquence de l'existence d'un maximum de tension de dissociation vers 270°, M. Ditte a pu expliquer la *volatilisation apparente* du sélénium obtenue dans les circonstances suivantes : lorsqu'on chauffe au-dessus de 300° un tube de verre scellé renfermant du sélénium et de l'hydrogène, la partie inférieure du tube étant seule immergée dans le bain de liquide ou de vapeur, on voit apparaître peu à peu, en un point du tube où la température est de 250°, un anneau de sélénium cristallisé. La présence de l'hydrogène est indispensable à la réaction; si on essaye en effet de répéter l'expérience en remplaçant l'hydrogène par de l'azote, le sélénium se sublime lentement à la partie supérieure du tube, dans les parties froides et non en ce point précis où la température est de 250°. Les nombres que nous avons donnés ci-dessus permettent d'expliquer la réaction. L'hydrogène sélénié se forme dans la partie inférieure du tube en proportion qui dépend de la température, et comme la tension de dissociation est *maxima* vers 250°, le gaz se décompose dans la partie du tube qui est portée à cette température et du sélénium se dépose.

TELLURE

$Te = 64,5$. . . . . 1^vol^.

$\overline{Te} = 129$.

Le tellure fut découvert en 1782 par Müller de Reichenstein, mais c'est à Klaproth que l'on doit la connaissance de ses propriétés principales. On le trouve rarement à l'état natif, ordinairement il est combiné à l'or, à l'argent, au plomb et au bismuth.

348. **Propriétés.** — Il présente tout à fait l'éclat métallique et a presque la blancheur de l'étain; sa texture est cristalline et lamelleuse. Il cristallise dans le système *rhomboédrique*, comme l'arsenic et l'antimoine. On trouve du tellure cristallisé dans les gisements de tellurure d'or. On obtient ces cristaux artificiellement en sublimant le tellure dans le vide, vers 400° (Margottet) ou en abandonnant à l'oxydation lente, au contact de l'air, une solution de tellurure de potas-

sium. Enfin la décomposition de l'acide tellurhydrique (351) par la chaleur, fournit de longs prismes hexagonaux de tellure. En masse, il est assez conducteur de l'électricité. Sa densité à l'état solide est 6,258. Il fond vers 400° et se volatilise au rouge, en donnant naissance à une vapeur jaune, dont la densité varie, comme celle du soufre et du sélénium, avec la température à laquelle on la détermine. Entre 1390° et 1400° elle est comprise entre 9,08 et 9 (Deville et Troost). La théorie exigerait 8,93. Le tellure est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré ; une addition d'eau l'en précipite.

Il s'enflamme quand on le fond à l'air et brûle avec une flamme bleue sans répandre d'odeur; il se forme alors de l'acide tellureux solide.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

On connaît un acide tellureux Te^2O^4, un acide tellurique Te^2O^6, qui correspondent par leur composition et leurs propriétés aux acides du sélénium.

349. **Acide tellureux.** Te^2O^4 (TeO^2). — L'acide tellureux anhydre prend naissance quand on chauffe le tellure à l'air ou quand on le dissout dans l'acide nitrique; on l'obtient en cristaux volumineux quand on décompose par l'eau bouillante une dissolution de chlorure de tellure dans l'acide chlorhydrique.

Il est blanc et jaunit sous l'action de la chaleur. Au rouge naissant il fond en un liquide transparent jaune foncé.

L'acide tellureux anhydre est peu soluble dans l'eau, mais il est très soluble dans les alcalis; les tellurites ainsi obtenus, traités à froid par l'acide chlorhydrique, donnent un hydrate facilement soluble dans l'acide chlorhydrique; c'est de cette dissolution qu'on précipite ordinairement le tellure par l'acide sulfureux.

350. — **Acide tellurique.** Te^2O^6 (TeO^3). — On obtient le tellurate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de tellurite de potasse additionnée d'hydrate de potasse. L'acide tellurique est précipité de ce sel à l'état de tellurate de baryte insoluble par le chlorure de baryum et le précipité est décomposé par l'acide sulfurique étendu; on concentre la solution jusqu'à cristallisation.

On obtient ainsi l'hydrate

$$Te^2O^6,H^2O^2 + 2H^2O^2$$

A 100°, il donne l'hydrate normal

$$Te^2O^6,H^2O^2,$$

et enfin au rouge l'acide anhydre T^2O^6; à une température élevée, il perd de l'oxygène et se transforme en acide tellureux.

Les tellurates sont isomorphes des sulfates et des séléniates.

HYDROGÈNE TELLURÉ

$HTe = 65,5$. . . . . 2vol.

$H^2Te = 131$

351. L'hydrogène telluré est un gaz combustible, très odorant et très délétère.

Il prend naissance comme l'acide sélénhydrique quand on chauffe le tellure dans l'hydrogène, et, comme lui, se décompose par abaissement de température.

Berzélius avait observé qu'en distillant du tellure au rouge dans un courant d'hydrogène, on l'obtenait en aiguilles cristallines très fines, à l'endroit où le gaz se mélange à la vapeur de tellure ainsi qu'au point où cette dernière commence à se condenser.

La volatilisation apparente du tellure et sa cristallisation ont été étudiées par M. Ditte. Si on chauffe à 600°, au bain de sable, la partie inférieure d'un tube scellé renfermant de l'hydrogène et du tellure, on constate, au bout d'environ douze heures, en un point du tube où la température est un peu inférieure à la température de fusion du tellure, la formation d'un anneau de longs cristaux de tellure, blanc d'argent, ayant l'éclat de l'acier poli. Ce sont des prismes hexagonaux terminés par une pyramide à six faces. L'explication du phénomène est identique à celle que M. Ditte a donnée pour le sélénium (347).

CHAPITRE X

CHLORE, COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE ACIDE CHLORHYDRIQUE

CHLORE

$Cl = 35{,}5$. . . . . 2^{vol}.

Le chlore (χλωρός, jaune verdâtre) fut découvert par Scheele en 1774. Il l'obtint en faisant réagir de l'acide muriatique (chlorhydrique) sur du bioxyde de manganèse : aussi a-t-il été désigné d'abord sous le nom d'acide muriatique oxygéné, parce qu'on le croyait composé d'acide muriatique et d'oxygène. Mais Gay-Lussac et Thénard montrèrent plus tard qu'on devait le considérer comme un corps simple. La découverte de l'iode et du brome, qui possèdent les propriétés générales du chlore, est venue confirmer cette opinion, admise aujourd'hui par tous les chimistes.

352. **Préparation.** — On introduit dans un ballon du bioxyde de manganèse en morceaux (*fig.* 97) ; on y fait arriver ensuite, à l'aide d'un tube en S, de l'acide chlorhydrique du commerce, de manière à le remplir à peu près à moitié. Le gaz qui se dégage se rend dans un flacon laveur, où il se dépouille de la petite quantité d'acide chlorhydrique entraîné ; on le recueille ensuite dans une terrine contenant de l'eau, ou mieux une dissolution de sel marin saturée à froid, qui dissout beaucoup moins de chlore que l'eau pure. L'opération marche régulièrement à froid, si l'acide est concentré ; on chauffe légèrement le ballon, quand on voit le dégagement se ralentir.

La réaction qui donne naissance au chlore est la suivante : l'oxygène

du bioxyde de manganèse se combine à l'hydrogène de l'acide chlorhy-

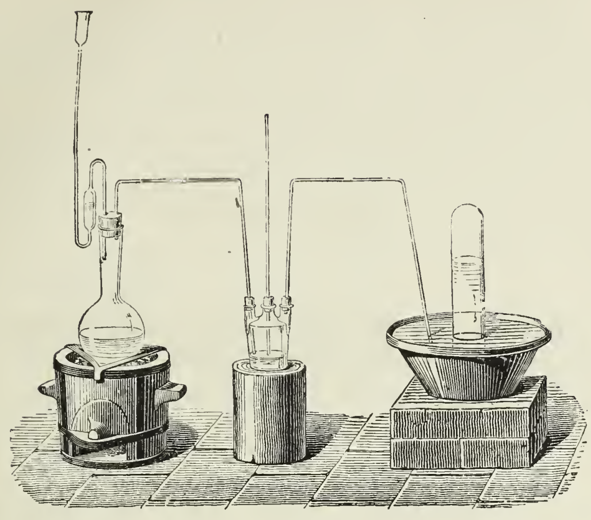


Fig. 97.

drique ; le chlore mis en liberté s'unit en partie au manganèse pour former du chlorure de manganèse, l'autre partie se dégage[1] :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

[1] Au contact du bioxyde de manganèse, l'acide chlorhydrique brunit immédiatement ; puis, peu à peu, à la température ordinaire, des bulles de gaz se dégagent, et ce n'est qu'à l'ébullition que le liquide se décolore complètement. Lorsqu'on étend d'eau le liquide brun, il se dépose du bioxyde de manganèse hydraté. Quelques chimistes avaient admis qu'il se formait tout d'abord, soit un sesquichlorure, soit un bichlorure de manganèse qui, peu stables, se dédoubleraient ultérieurement en chlore et protochlorure.

En étudiant de plus près cette réaction, M. Berthelot a montré qu'il devait se former un chlorhydrate perchloruré de manganèse $Mn^2Cl^4 + nHCl$. La présence d'un excès d'acide chlorhydrique est, en effet, indispensable à la formation d'un composé perchloruré du manganèse. Le chlore est un peu moins soluble dans une solution concentrée de protochlorure de manganèse que dans l'eau pure ; mais si l'on additionne cette solution de la moitié environ de son volume d'acide chlorhydrique concentré, le liquide devient brun quand on y fait passer un courant du chlore, et la solubilité de ce gaz devient triple de celle qui a été observée avec la dissolution du chlorure de manganèse seul. Lorsque la température s'élève, le composé formé à basse température se dissocie, le chlore se dégage. A une température déterminée, comme le chlorhydrate perchloruré de manganèse ne peut exister qu'en présence d'une quantité donnée d'acide chlorhydrique et que l'action de cet hydracide sur le bioxyde de manganèse en excès en fournit une nouvelle quantité, il se dégage peu à peu du chlore. Enfin, lorsqu'on étend d'eau le liquide brun, ce corps se décompose

On n'obtient ainsi que la moitié du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique employé.

L'acide chlorhydrique, comme nous le verrons ultérieurement, résulte de la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique; le chlore est donc extrait indirectement du sel marin.

On pourrait, comme l'a proposé Berthollet, retirer directement le chlore du sel marin, en traitant par l'acide sulfurique un mélange de chlorure de sodium et de bioxyde de manganèse à équivalents égaux :

$$2MnO^2 + 2NaCl + 2(S^2O^6,H^2O^2) = 2MnO,S^2O^6 + 2NaO,S^2O^6 + 2Cl + 4HO.$$

Mais, dans l'industrie, on ne prépare du chlore que pour utiliser l'acide chlorhydrique, produit secondaire de la transformation du sel marin en sulfate de soude, et dans les laboratoires il est plus simple, tout en perdant une partie de chlore, de s'en tenir au procédé de Scheele.

353. **Propriétés physiques.** — Le chlore, ainsi nommé à cause de sa couleur, est un gaz jaune verdâtre, dont l'odeur est caractéristique. Respiré en petite quantité, il produit une vive oppression et détermine une toux violente, suivie de crachements de sang si l'on continue à en respirer. Aussi faut-il ne manier ce gaz qu'avec précaution. Sa densité est 2,44, un litre de chlore pèse donc $2,44 \times 1^g,3 = 3^g,17$. Il peut être liquéfié à — 40° sous la pression de l'atmosphère, ou à + 15° sous la pression de 4 atmosphères environ. On obtient alors un liquide d'un jaune foncé plus dense que l'eau (D = 1,38), qu'un froid de — 110° ne solidifie pas.

La densité considérable du chlore gazeux peut être utilisée pour obtenir le chlore sec. On ne peut en effet recueillir ce gaz sur le mercure, qu'il attaque à la température ordinaire. On fait alors passer le chlore gazeux qui se dégage de l'appareil où on le prépare dans un flacon laveur (*fig.* 98), puis à travers une éprouvette contenant du chlorure de calcium, et munie d'un tube abducteur qui conduit le gaz desséché dans le fond d'un flacon bien sec. Le chlore chasse graduellement l'air, qui est plus léger que lui, et finit par remplir tout le flacon. On arrête l'opération quand ce dernier a pris en tous ses points la teinte caractéristique du chlore.

en bioxyde de manganèse hydraté et acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le liquide contienne les proportions d'acide chlorhydrique et de chlore nécessaires à sa stabilité, dans les conditions finales de l'expérience.

Le chlore, étant soluble dans l'eau, s'emploie souvent à l'état de dissolution. On obtient celle-ci en faisant rendre le gaz dans une série

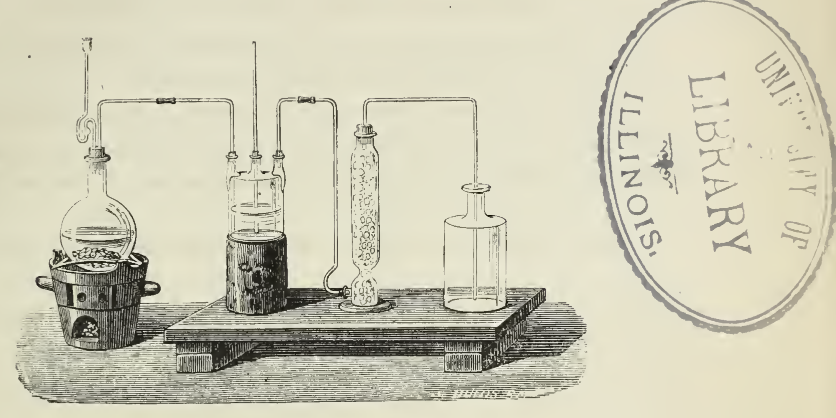


Fig. 98.

de flacons de Woolf. Le dernier flacon communique par un tube abducteur avec une éprouvette dans laquelle on a mis une dissolution de potasse ou de soude destinée à absorber l'excès du gaz (*fig.* 99).

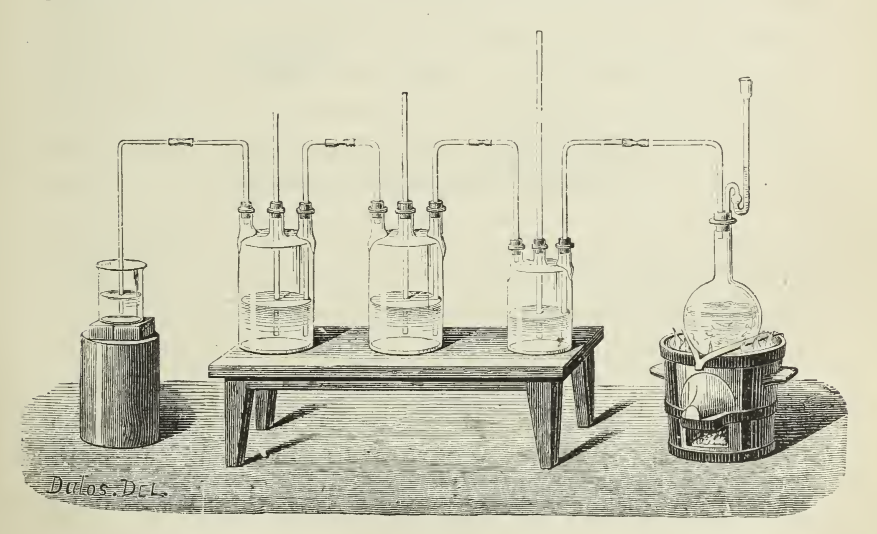


Fig. 99.

La solubilité du chlore dans l'eau varie avec la température ; elle est maxima vers 8°, comme on peut le voir à l'inspection du tableau suivant :

Température	Coefficient de solubilité.
0°..	1,44
3°..	1,53
7°..	2,19
8°..	3,0[illegible]
10°..	3,04
17°..	2,42
35°..	2,70

La dissolution de chlore, refroidie vers 0°, laisse déposer des cristaux jaunâtres d'hydrate de chlore, Cl + 10HO, contenant 28 pour 100 de leur poids de chlore ; une faible élévation de température les décompose en chlore et en eau. Ces cristaux peuvent servir à la préparation du chlore liquide. A cet effet, on les dessèche rapidement sur quelques feuilles de papier non collé, puis on les introduit dans un tube à parois

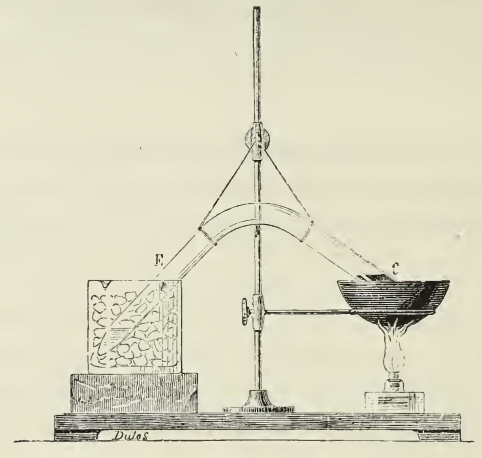


Fig. 100.

résistantes, que l'on ferme ensuite à la lampe (*fig.* 100). Si l'on chauffe vers 30° la partie de ce tube qui contient les cristaux, ils se décomposent : une partie du chlore se liquéfie et reste au-dessous de l'eau. Mais si l'on refroidit en même temps la branche vide avec de la glace, le chlore distille et vient s'y condenser.

Les tensions de dissociation de l'hydrate de chlore ont pu être déterminées par M. Isambert, en prenant la précaution de protéger le mercure du manomètre par une petite couche d'acide sulfurique. On a obtenu ainsi à

0°	230mm
5°	481
8°	671
9°	771
10°	930
11°,5	1400

On voit, à l'inspection de ce tableau, que c'est vers 9° que la tension de dissociation devient égale à la pression atmosphérique et que, par conséquent, l'hydrate abandonné à l'air libre à cette température ou à une température supérieure, doit se détruire intégralement. Il n'en sera plus de même en vase clos. Dans l'expérience précédemment décrite, il suffira pour obtenir la liquéfaction du chlore et sa condensation dans la branche refroidie, de chauffer la branche qui contient l'hydrate à une température telle que la tension de dissociation soit supérieure à la tension maxima du chlore liquide à la température de la branche froide. On réalise ces conditions en chauffant l'hydrate à 24° et maintenant l'autre branche à + 7°. L'hydrate de chlore peut, s'il a été introduit en quantité suffisante, n'être pas complètement détruit, et il suffit alors d'un abaissement de température de 1° pour amener la formation à la surface du liquide, par conséquent à 23°, et sous la pression de 4 atmosphères environ, de cristaux d'hydrate de chlore.

Nous avons vu précédemment que la solubilité du chlore allait en augmentant de 0° à + 8° pour décroître ensuite; c'est une anomalie que l'on peut expliquer de la façon suivante. Lorsqu'on dissout du chlore dans l'eau, au-dessous de 9°, de l'hydrate de chlore prend naissance, et c'est surtout sa solubilité que l'on détermine. Elle croît, comme cela a lieu pour beaucoup de corps solides, lorsque la température s'élève; mais au-dessus de 9°, à la pression ordinaire de l'atmosphère, cet hydrate ne peut plus exister, et c'est alors la solubilité du gaz seul que l'on détermine, solubilité qui diminue, comme pour tous les gaz, lorsque la température croît.

354. **Propriétés chimiques.** — Le chlore agit avec une grande énergie sur la plupart des corps simples. L'oxygène, l'azote et le charbon sont les seuls métalloïdes qui ne s'unissent pas directement au chlore; presque tous les autres se combinent avec lui à la température ordinaire.

Nous verrons, en étudiant chacun des composés que le chlore forme avec les métalloïdes, que toutes les fois que la combinaison est *directe*, elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Les composés oxygénés du chlore, le chlorure d'azote, tout au contraire, sont détruits avec dégagement de chaleur, ce sont des *corps explosifs;* leur formation est toujours indirecte. Nous avons déjà signalé (55) cette différence entre les circonstances de formation de ces deux classes de réactions (exothermiques et endothermiques); l'étude des

réactions du chlore en fournit un exemple très net. Quant aux composés du chlore avec le carbone, bien qu'ils soient formés à partir des éléments avec dégagement de chaleur, leur formation directe n'a pas encore été observée; ils résultent de la substitution du chlore à l'hydrogène dans les carbures d'hydrogène.

355. **Action du chlore sur l'hydrogène.** — Si l'on mélange des volumes égaux de chlore et d'hydrogène dans un flacon, et qu'on approche de son ouverture une bougie enflammée, la combinaison des deux gaz s'effectue avec explosion. On reconnaît qu'il s'est formé de l'acide chlorhydrique en versant dans le flacon de la teinture de tournesol qui y rougit fortement. Il suffit d'une température de 200° pour déterminer la détonation. Le même mélange, exposé à l'action directe de la lumière solaire, détone avec une violence extrême; à la lumière diffuse, la combinaison des deux gaz est lente, on voit peu à peu la couleur verte du chlore disparaître sans qu'il y ait aucune explosion. Dans l'obscurité complète, les deux gaz resteraient indéfiniment mélangés sans se combiner.

L'explosion qni se produit quand on expose le mélange de chlore et d'hydrogène à l'action des rayons solaires directs est si violente et si instantanée, qu'il est nécessaire de prendre quelques précautions pour se mettre à l'abri des éclats du verre projeté. On ne court aucun danger en opérant de la manière suivante : le flacon qui contient le mélange, fermé par un bouchon de liège, est placé à l'ombre, et à l'aide d'un miroir on dirige sur lui, à distance, les rayons solaires. Aussitôt qu'ils tombent sur le flacon, l'explosion a lieu. Il peut paraître singulier, au premier abord, que l'inflammation du mélange de chlore et d'hydrogène puisse s'effectuer à l'aide d'une flamme sans être accompagnée de la rupture du flacon, tandis que les vases sont toujours brisés quand on fait agir les rayons du soleil. Il faut remarquer que, dans le premier cas, la combustion du mélange se propage de proche en proche, tandis que, dans le second, les rayons solaires déterminent une combinaison instantanée en tous les points du mélange; de là la différence des effets mécaniques produits.

La réaction

$$H + Cl = HCl$$

est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+ 22^{cal},1$ (Berthelot).

356. **Action du chlore sur le phosphore.** — Le phosphore s'enflamme quand on l'introduit à la température ordinaire dans un flacon

contenant du chlore ; il produit en brûlant une flamme assez éclatante. Il se forme dans cette circonstance du chlorure de phosphore liquide, $PhCl^3$, si le phosphore est en excès, et du chlorure solide, $PhCl^5$, quand le chlore est en excès.

357. **Action du chlore sur l'arsenic.** — Si l'on projette dans un flacon rempli de chlore de l'arsenic pulvérisé, il s'y enflamme en produisant une vive lumière. Le produit de la réaction est du chlorure d'arsenic liquide, $AsCl^3$.

358. **Action du chlore sur le soufre.** — Le soufre s'unit directement au chlore, à la température ordinaire ; on le démontre en faisant arriver un courant de chlore sec dans une éprouvette à pied contenant de la fleur de soufre ; le soufre s'échauffe et se transforme peu à peu en un liquide rougeâtre. Si l'on arrête l'opération avant que tout le soufre ait disparu, on obtiendra du sous-chlorure de soufre S^4Cl^2, que l'on sépare de l'excès de soufre par distillation.

359. **Action du chlore sur l'eau.** — La dissolution du chlore ne peut se conserver que dans des flacons de verre noir et opaque ; sous l'influence des rayons solaires, l'eau est lentement décomposée, son hydrogène forme avec le chlore de l'acide chlorhydrique, et son oxygène est mis en liberté

$$Cl + HO = HCl + O$$

Même à la lumière diffuse, le chlore décompose l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et de composés oxygénés du chlore, l'acide hypochloreux par exemple

$$2Cl + 2HO = HCl + ClO,HO.$$

Cette décomposition de l'eau peut être plus rapidement obtenue en faisant passer un mélange de chlore et de vapeur d'eau dans un tube de porcelaine porté au rouge. Il ne se forme, dans ce cas, aucun composé oxygéné du chlore, car ces composés sont facilement détruits à des températures peu supérieures à la température ordinaire.

Mais inversement, si l'on fait passer dans un tube de porcelaine, à la chaleur rouge, un mélange d'oxygène et de gaz chlorhydrique, il se forme de l'eau et du chlore est mis en liberté :

$$HCl + O = HO + Cl.$$

Dans les mêmes conditions de température, les deux réactions inverses

se produisent donc, incomplètes toutes deux d'ailleurs. En voici la raison.

La comparaison des chaleurs de formation de l'acide chlorhydrique gazeux et de la vapeur d'eau

$$H + Cl = HCl \qquad + 22^{cal},0$$
$$H + O = HO \qquad + 29^{cal},1$$

nous montre que cette dernière réaction dégageant plus de chaleur que la première, l'oxygène doit décomposer le gaz chlorhydrique; c'est ce que l'expérience vérifie. Mais, à la température élevée à laquelle on opère, l'eau est dissociée, et l'hydrogène mis en liberté et le chlore produit réagissent de nouveau pour former de l'acide chlorhydrique; la réaction sera par suite incomplète.

Si le chlore décompose la vapeur d'eau, cela tient donc à l'état de dissociation de cette dernière, à la température du rouge vif. Le chlore et l'hydrogène libre forment de l'acide chlorhydrique et il se dégage de l'oxygène. Ici encore la réaction sera forcément incomplète.

360. **Action oxydante du chlore en présence de l'eau.** — Nous venons de voir que le chlore s'empare, dans plusieurs circonstances (359), de l'hydrogène de l'eau et met l'oxygène en liberté. Cet effet se produit toutes les fois qu'un corps avide d'oxygène se trouve en présence de la dissolution du chlore. Si l'on ajoute du chlore à une dissolution d'acide sulfureux, on transforme immédiatement cet acide en acide sulfurique, en même temps qu'il se forme de l'acide chlorhydrique; on a en effet :

$$S^2O^4 + 2H^2O^2 + 2Cl = 2HCl + S^2O^6,H^2O^2.$$

L'acide arsénieux dissous est changé en acide arsénique

$$AsO^3 + 5HO + 2Cl = AsO^5,3HO + 2HCl.$$

On peut ainsi transformer les sels de protoxyde de fer en sels de sesquioxyde, au moyen d'une dissolution de chlore; on reconnaît que la transformation est effectuée, au moyen de l'ammoniaque; elle donne dans les sels de sesquioxyde de fer un précipité couleur de *rouille* et un précipité plus ou moins verdâtre dans les sels de fer qui contiennent encore du protoxyde.

361. **Action du chlore sur l'ammoniaque.** — On verse une disso-

lution de chlore dans un tube fermé par un bout, de manière à le remplir au moins aux neuf dixièmes; on achève de le remplir avec une dissolution d'ammoniaque. Cela fait, on bouche le tube avec le doigt et on le renverse sur la cuve à eau. La dissolution d'ammoniaque, plus légère que la solution de chlore, tend à monter à la partie supérieure et se mélange avec cette dernière. Il se dégage alors une multitude de petites bulles de gaz qui viennent gagner le haut de l'éprouvette. On reconnaît que ce gaz est de l'azote à la propriété qu'il a d'éteindre les corps en combustion. La réaction est facile à comprendre. Le chlore met l'azote en liberté, en produisant de l'acide chlorhydrique, qui s'unit naturellement, à mesure qu'il se forme, à une portion de l'ammoniaque, pour former du chlorhydrate d'ammoniaque.

L'azote que l'on recueille par ce procédé a souvent une odeur piquante due à la présence d'une petite quantité de chlorure d'azote qui prend naissance quand l'ammoniaque n'est pas en excès. Il est important d'éviter la production de ce corps, car il possède, comme nous le verrons (456), des propriétés explosives qui le rendent très dangereux.

On a cru longtemps que la formule de la réaction était la suivante :

$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^3,HCl) + Az.$$

Mais le volume d'azote recueilli dans cette réaction est notablement inférieur au volume que l'on calculerait d'après cette formule.

Il se forme, en effet, comme l'a constaté M. Berthelot, de l'hypochlorite d'ammoniaque

$$2AzH^3 + 2HO + 2Cl = AzH^4Cl + AzH^4O,ClO.$$

L'hypochlorite d'ammoniaque est instable, et sa dissolution laisse dégager de l'azote. Il suffit d'agiter le liquide, de le transvaser, pour déterminer un dégagement gazeux comme s'il s'agissait d'une solution gazeuse sursaturée :

$$3(AzH^4O,ClO) + 2AzH^3 = 2Az + 3(AzH^4Cl) + 6HO.$$

362. **Action du chlore sur l'acide sulfhydrique.** — Le chlore décompose aussi l'acide sulfhydrique en s'emparant de son hydrogène et mettant le soufre en liberté; mais il est bien évident que si l'on chauffait légèrement un mélange d'acide sulfhydrique et de chlore en

excès, on obtiendrait, en outre de l'acide chlorhydrique, du chlorure de soufre. D'après ce que nous venons de dire de l'action du chlore sur l'ammoniaque et sur l'acide sulfhydrique, il est facile de comprendre l'emploi du chlore pour combattre les effets fâcheux produits par le sulfhydrate d'ammoniaque qui se dégage constamment des fosses d'aisances.

363. **Action du chlore sur les phosphure et arséniure d'hydrogène.** — On fait arriver du chlore bulle à bulle dans de l'hydrogène phosphoré gazeux; chacune d'elles y produit une vive inflammation; il se forme de l'acide chlorhydrique, un peu de chlorure de phosphore et du phosphore libre. L'expérience doit être faite avec précaution : il peut arriver que les premières bulles ne produisent pas immédiatement d'inflammation; il faut néanmoins attendre, avant d'en introduire de nouvelles, car si la réaction s'opérait sur une notable quantité du mélange, il en résulterait une explosion violente qui déterminerait la rupture du vase. C'est ordinairement ce qui arrive quand on fait arriver le phosphure dans le chlore, parce que la réaction est plus vive. On obtient nécessairement, dans ce cas, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de phosphore, puisque le chlore est en excès.

Le chlore décompose également l'arséniure d'hydrogène; l'arsenic est mis en liberté. Si le chlore était en excès, il se formerait du chlorure d'arsenic.

364. **Remarque.** — Il est intéressant de rapprocher des données thermiques ces réactions exercées par le chlore sur les composés hydrogénés des métalloïdes.

On a, les composés formés étant gazeux et les éléments dans leur état actuel,

$H + Cl = HCl$	$+ 22^{cal},0$
$H + O = HO$	$+ 29\ ,1$
$H + S = HS$	$+ 3\ ,6$
$H + Az^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{3}\ (H^3Az)$	$+ 4\ ,1$
$H + Ph^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{3}\ (H^3Ph)$	$+ 3\ ,8$
$H + As^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{3}\ (H^3As)$	$- 12\ ,2$

Si nous en exceptons l'eau, et nous avons indiqué ci-dessus, en les discutant, les diverses réactions que le chlore exerce sur l'eau et les

réactions inverses (359), on voit que le chlore, dégageant plus de chaleur que les autres métalloïdes en se combinant avec l'hydrogène, doit les déplacer normalement de leurs combinaisons hydrogénées.

365. **Action du chlore sur l'acide sulfureux.** — Si l'on expose pendant longtemps à l'influence des rayons solaires un mélange à volumes égaux de chlore et d'acide sulfureux, les deux corps se combinent en produisant un liquide, l'acide chlorosulfurique $S^2O^4Cl^2$, découvert par Regnault. Nous parlerons des propriétés de cet acide, en étudiant les composés chlorés et oxygénés des métalloïdes.

366. **Action du chlore sur les matières colorantes.** — On emploie, depuis les travaux de Berthollet, le chlore pour blanchir rapidement les étoffes d'origine végétale. Il n'est, en effet, aucune matière colorante qui puisse résister à son action; on le démontre en versant du chlore dans de l'indigo; il se trouve immédiatement transformé en une matière brune soluble dans les alcalis. Il en est de même des autres matières colorantes; de sorte qu'il suffit, pour détruire la couleur des toiles, par exemple, de les plonger pendant quelque temps dans une dissolution de chlore, puis de les laver dans de l'eau de savon qui fournit à la matière brune l'alcali nécessaire pour la dissoudre. On recommence l'opération plusieurs fois s'il est nécessaire, et l'on arrive à un blanchiment parfait. Autrefois les toiles étaient étendues dans des prés où elles subissaient l'action de l'air et de l'eau pendant des années; on lessivait de temps en temps ces toiles jusqu'à ce que le blanchiment fût complet. L'oxygène de l'air dissous dans l'eau agissait peu à peu sur la matière colorante, la transformait en matière brune, analogue à celle que l'on obtient avec le chlore, et par conséquent soluble dans les alcalis; on est donc porté, d'après cela, à admettre que le rôle du chlore dans le blanchiment est de fournir rapidement à la matière colorante l'oxygène dont elle a besoin pour se transformer, et qu'elle empruntait à l'air avec tant de lenteur dans l'ancien procédé. Cette application, dont on comprend facilement tout l'avantage, ne peut malheureusement pas s'appliquer aux étoffes d'origine animale, la laine et la soie; le chlore les désorganise profondément.

On peut enlever facilement les taches d'encre sur le linge ou sur des livres, à l'aide de la dissolution de chlore. L'encre est obtenue en mélangeant un sel de fer avec une infusion de noix de galle, matière organique destructible par le chlore; toutefois il reste une tache de rouille assez difficile à enlever si la tache d'encre est ancienne. Il est bien évident que l'encre d'imprimerie, composée de charbon et d'une

petite quantité de matière grasse, ne sera nullement altérée par le chlore.

367. **Usages du chlore.** — On l'emploie principalement pour la fabrication du chlorure de chaux utilisé dans le blanchiment des étoffes et de la pâte de chiffons avec laquelle on fait le papier.

Depuis Guyton de Morveau, on s'en sert également pour combattre les effets des émanations putrides et des miasmes auxquels on attribue les maladies contagieuses. Il est probable que le chlore leur enlève leur hydrogène et les transforme ainsi en matières inoffensives. Aussi a-t-on recommandé de faire usage de fumigations de chlore en temps d'épidémie pour assainir les habitations et même les vêtements. Pour cet usage comme pour le blanchiment, on emploie de préférence le chlorure de chaux, qui produit le même effet (373).

368. **Préparation industrielle.** — On prépare le chlore dans les fabriques de produits chimiques, par la même réaction que dans les

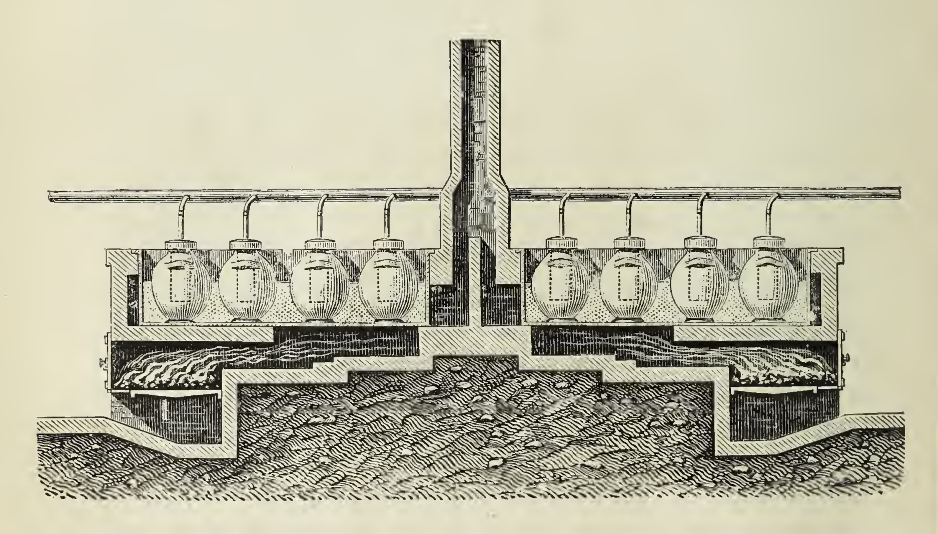


Fig. 101.

laboratoires; seulement, au lieu de faire agir le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique concentré dans des ballons de verre, on emploie des bonbonnes en grès que l'on peut chauffer en série au bain de sable (*fig.* 101). Chaque bonbonne contient un cylindre percé de trous, dans lequel on met le manganèse en fragments; le fond du vase reste toujours baigné par du liquide et se brise beaucoup moins facilement quand on le chauffe (*fig.* 102).

Mais pour les grandes productions, cet appareil est insuffisant. On se

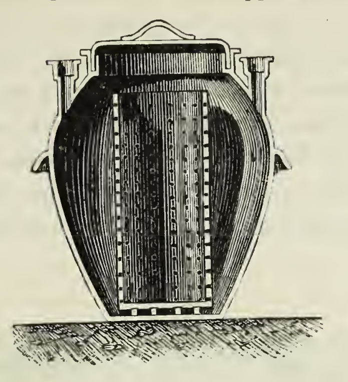


Fig. 102.

sert de grands vases en pierre dure (Stills), formés par l'assemblage de

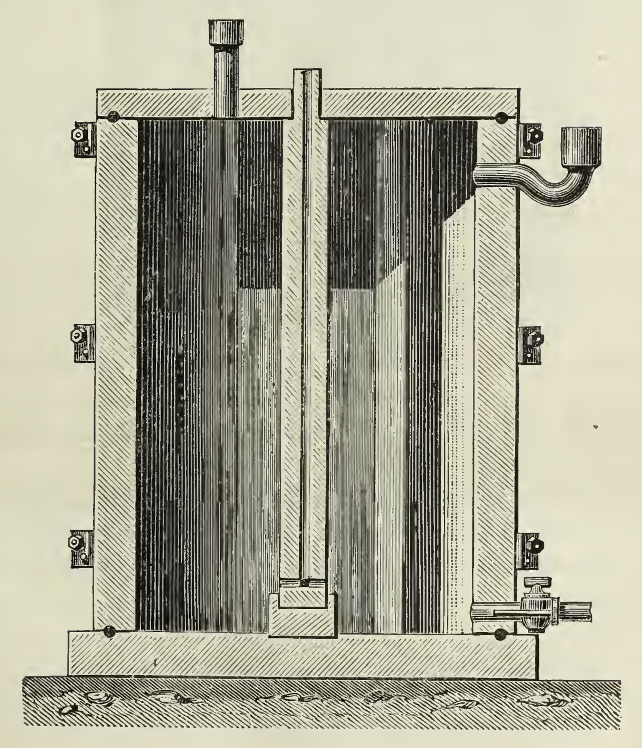


Fig. 103.

huit dalles et fermés aux deux extrémités par deux disques cylin-

driques (*fig.* 103-104). Chacune des pierres verticales porte à sa partie supérieure et inférieure une rainure en arc de cercle qui correspond à une rainure circulaire des fonds; on met dans cette rainure un cordon en caoutchouc, que le poids des pierres et des assemblages en fer presse fortement. On obtient ainsi des fonds étanches; mais un peu de liquide s'écoule pendant quelque temps, par les huit assemblages verticaux de l'octogone, quoiqu'on ait eu soin de les goudronner et de les serrer par des armatures en fer. Après quelques

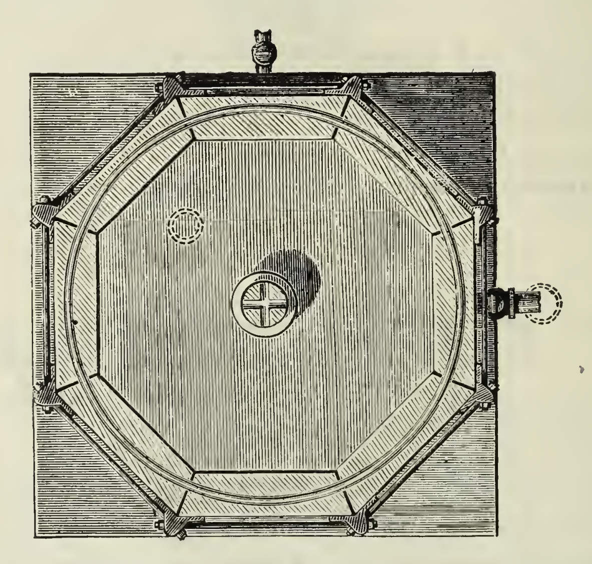


Fig. 104.

jours, le sulfate de chaux qui se forme dans la préparation, les bouche complètement[1].

Ces appareils sont chauffés intérieurement par un courant de vapeur qu'on fait arriver dans le liquide par le tube central. L'attaque du bioxyde naturel y est difficile, parce qu'il faut chauffer fortement l'acide sans l'étendre d'eau, pour épuiser ce manganèse ; mais l'oxyde de manganèse régénéré par le procédé Weldon (369) s'y attaque régulièrement, même avec des acides qui ne sont pas au maximum de concentration, ce qui permet de terminer la réaction en lançant de la

[1] Le manganèse régénéré contient de la chaux et l'acide chlorhydrique retient de l'acide sulfurique.

vapeur d'eau dans l'appareil, quand le dégagement cesse à la température ordinaire.

369. **Régénération de l'oxyde de manganèse.**— La préparation du chlore étant terminée, on ouvre une ouverture pratiquée à la partie inférieure de ces appareils (Stills), et la solution, un peu acide, de chlorure de manganèse s'écoule dans un large puits, où elle se trouve en contact avec un excés de calcaire concassé en petits fragments. Un grand agitateur en bois, mû mécaniquement, brasse le mélange durant quelques heures ; la liqueur est neutralisée, tout le fer est précipité à l'état de sesquioxyde avec de la silice ; il ne reste plus qu'une dissolution de chlorure de manganèse et de chlorure de calcium, tenant en suspension des matières étrangères. On fait monter avec des pompes cette dissolution dans des bassins en tôle, placés à une grande hauteur ; quand elle est bien reposée et éclaircie, on la décante et on la fait écouler dans un réservoir cylindrique, placé plus bas, où l'on peut faire arriver un lait de chaux pour précipiter l'oxyde de manganèse, et un peu de vapeur pour maintenir le mélange à 50° ou 60°. Au moyen d'une pompe puissante, on injecte de l'air, par un serpentin percé d'un grand nombre de trous, à la partie inférieure du cylindre (oxydeur). Cet air oxyde le protoxyde de manganèse et le précipite en combinaison avec de la chaux à l'état de manganite de chaux (CaO,MnO^2), matière noire qui se rassemble très bien quand on l'abandonne au repos. L'oxydeur est vidé, au moyen d'un robinet placé à la partie inférieure, dans des bassins placés au-dessous, mais cependant au-dessus des appareils à chlore. Il se dépose dans ces bassins une boue noire, qui se sépare facilement du chlorure de calcium limpide. On décante le liquide et on fait écouler, suivant les besoins, la boue dans les appareils à chlore. On y fait arriver également de l'acide chlorhydrique qui attaque avec la plus grande facilité l'oxyde régénéré.

Le manganite de chaux vaut un manganèse à 60 pour 100 ; malgré la chaux qu'il contient et qu'il faut saturer sans dégager de chlore, il ne dépense pas plus d'acide que le minerai naturel, qui ne s'épuise bien que dans un excès d'acide concentré. La réaction est aussi plus facile et se fait à plus basse température.

Dans la pratique, il y a quelques pertes de manganèse, qui n'atteignent pas 5 pour 100 de la quantité employée, dans un travail bien conduit. On compense cette perte en attaquant dans des bonbonnes une quantité convenable de minerai naturel.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

370. **Généralités.** — Le chlore forme avec l'oxygène cinq composés acides dont quatre sont bien connus et qui sont :

L'acide hypochloreux.	ClO,
— chloreux.	ClO^3,
— hypochlorique.	ClO^4,
— chlorique.	ClO^5,
— perchlorique.	ClO^7,

Les trois premiers ne sont connus qu'à l'état gazeux et anhydre et encore l'existence de l'acide chloreux libre est-elle fort douteuse. Les deux derniers n'ont été obtenus jusqu'ici qu'en combinaison avec l'eau. Les composés doivent donc être groupés en deux séries contenant l'une les corps anhydres, l'autre les acides hydratés :

ClO ($Cl^2\Theta$)	$ClO^5,HO + Aq$	($Cl\Theta^3H + Aq$)
ClO^3 ($Cl^2\Theta^3$)		
ClO^4 ($Cl^2\Theta^4$)	ClO^7,HO	($Cl\Theta^4H$)

L'acide hypochloreux se détruit avec dégagement de chaleur : c'est un corps *explosif ;* sa formation à l'état gazeux à partir des éléments serait accompagnée d'une absorption de chaleur de — $7^{cal},6$. La chaleur de formation de l'acide hypochlorique est inconnue. Mais il est fort instable, détone comme l'acide hypochloreux sous l'action de la chaleur ; la réaction qui lui donnerait naissance doit être encore *endothermique.*

La formation des acides chlorique et perchlorique monohydratés est, d'après les déterminations de M. Berthelot, accompagnée des absorptions de chaleur suivantes :

$$Cl + O^5 + HO = ClO^5,HO \text{ diss.} \qquad -12^{cal}.$$
$$Cl + O^7 + HO = ClO^7,HO \text{ liq.} \qquad -15^{cal},4$$

Ils sont également fort instables. Cependant l'acide perchlorique, lorsqu'il est étendu, présente une plus grande stabilité ; il peut être distillé vers 200° sans décomposition. D'après M. Berthelot, ses hydrates sont formés en effet, à partir de l'acide monohydraté, avec dégagement de chaleur :

$$ClO^8H + H^2O^2 = ClO^8H,H^2O^2 \text{ liq.} \qquad +12^{cal},6$$
$$ClO^8H + 2H^2O^2 = ClO^8H,H^2O^2 \text{ sol.} \qquad +15^{cal},0$$

La chaleur transforme les composés oxygénés du chlore soit en acide perchlorique, chlore et oxygène, si la décomposition a lieu en présence de l'eau; soit en chlore et oxygène s'ils sont anhydres; avec l'acide chlorhydrique, ils donnent à l'exception de l'acide perchlorique, du chlore et de l'eau :

$$ClO + HCl = 2Cl + HO, \qquad ClO^5 + 5HCl = 6Cl + 6HO.$$

Ce sont des oxydants énergiques, à raison de leur facile décomposition.

La formation des composés oxygénés du chlore est *indirecte* et ils peuvent tous être dérivés du plus simple d'entre eux, l'acide hypochloreux.

Le chlore, agissant sur une solution alcaline étendue, donne un chlorure et un hypochlorite

$$2Cl + 2(KO,HO) = KCl + KO,ClO + 2HO.$$

Si l'on élève la température, l'hypochlorite se transforme en chlorate

$$3(KO,ClO) = 2KCl + KO,ClO^5$$

en sorte que, si le chlore agissait sur une solution alcaline chaude, ou à froid sur une solution concentrée, le chlorate prendrait naissance suivant la réaction

$$6Cl + 6(KO,HO) = 5KCl + KO,ClO^5 + 6HO.$$

C'est à l'aide du chlorate de potasse que nous préparerons les autres composés oxygénés du chlore. Quant à l'acide hypochloreux bien qu'on puisse, malgré son instabilité, le retirer en solution étendue, des hypochlorites alcalins et alcalino-terreux, on doit recourir à une autre réaction pour le préparer.

ACIDE HYPOCHLOREUX.

$ClO = 43,5$. . . . . 2^{vol}.

$Cl^2O = 87$.

Cet acide est le plus important des acides du chlore, par l'application de ses composés (eau de Javel, chlorure de chaux) au blanchiment des étoffes; on doit sa découverte à Balard.

371. **Préparation.** — On l'obtient en dissolution dans l'eau en versant dans un flacon rempli de chlore un peu d'eau tenant en sus-

pension de l'oxyde rouge de mercure ; on bouche et on agite ; on ouvre de temps en temps le flacon pour y laisser rentrer de l'air. Le chlore perd sa couleur et se transforme en acide hypochloreux, qui se dissout dans l'eau. La formule suivante exprime la réaction :

$$2Cl + 2HgO = HgO,HgCl + ClO.$$

On voit que la moitié du chlore s'est emparée du mercure de l'oxyde de mercure, en mettant en liberté de l'oxygène, qui s'est uni à l'autre moitié du chlore ; on met 2 équivalents d'oxyde de mercure, pour déterminer la production d'une combinaison de chlorure et d'oxyde de

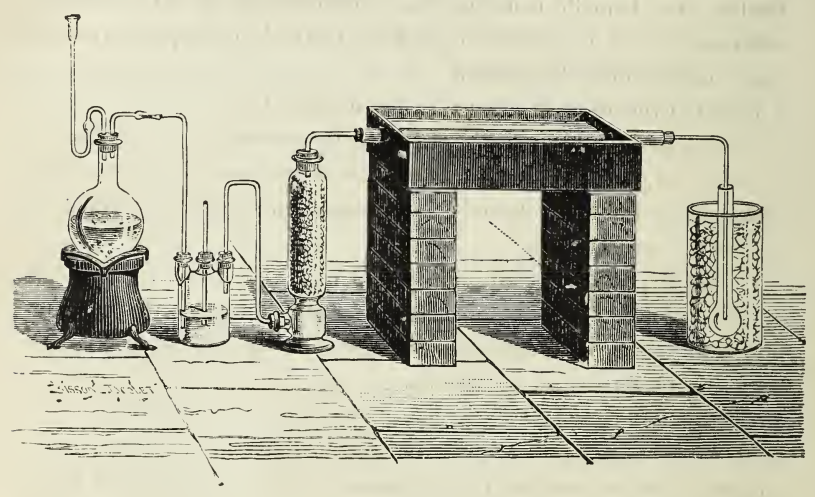


Fig. 105.

mercure, à peu près insoluble. En filtrant la liqueur on aura donc la dissolution d'acide hypochloreux ; Balard en dégageait l'acide à l'état de gaz, en la saturant d'azotate de chaux, matière très avide d'eau ; l'acide phosphorique vitreux produirait le même effet. On l'obtient plus facilement à l'état anhydre, en suivant le procédé indiqué par Pelouze, qui consiste à faire passer un courant de chlore sec sur du bioxyde de mercure précipité et desséché à 300° ; les produits de la réaction sont les mêmes que précédemment ; seulement l'acide hypochloreux gazeux se condense en passant à travers un tube en U refroidi par un mélange réfrigérant (*fig.* 105).

Ce ne sont pas, toutefois, les seules circonstances de la production de l'acide hypochloreux. On obtient ce corps dans l'action du chlore sur certains oxydes tels que la baryte, sur les carbonates, sulfates et

phosphates. Avec la baryte, par exemple, on obtient d'abord un mélange de chlorure de baryum et d'hypochlorite, qu'un excès de chlore décompose en chlorure et acide hypochloreux libre, qu'on sépare du liquide par la distillation. L'action du chlore sur le carbonate de chaux donne également du chlorure de calcium et de l'acide hypochloreux libre (Williamson).

372. **Acide hypochloreux anhydre.** — C'est un liquide d'un rouge vermeil, bouillant à $+20^{0}$, en donnant une vapeur verdâtre moins foncée que le chlore, d'une odeur irritante qui participe de celle du chlore et de celle de l'iode. Ce liquide est dangereux à manier, à cause de la facilité avec laquelle il détone en se décomposant en ses éléments; il suffit en effet de le transvaser, de faire vibrer le tube qui le renferme pour en déterminer l'explosion.

L'acide hypochloreux gazeux a pour densité 2,97.

Une température peu élevée et l'étincelle électrique le décomposent en chlore et oxygène, avec détonation et dégagement de chaleur et de lumière. La lumière solaire le sépare aussi en ses éléments, mais à la longue et sans détonation.

L'acide hypochloreux est un oxydant très énergique; mêlé à l'état de gaz avec de l'hydrogène, il détone sous l'influence de la lumière directe du soleil. Le phosphore, l'arsenic, le potassium, y brûlent vivement, en produisant une explosion; il en est de même du soufre lorsqu'on le met au contact de l'acide hypochloreux liquide. Mais si l'on fait arriver le gaz hypochloreux dans du sous-chlorure de soufre, tenant en suspension du soufre, il y a combinaison des deux corps et formation du composé $S^2O^2Cl^2$ (462). Le mercure ne l'attaque que très lentement; on peut donc le manier sur la cuve à mercure.

373. **Acide hypochloreux hydraté.** — L'eau dissout 200 fois son volume ou le tiers de son poids d'acide hypochloreux; cette dissolution possède l'odeur de l'eau de Javel. Elle se décompose rapidement, même à 0^{0}, lorsqu'elle est concentrée, mais il n'en est plus de même lorsqu'elle est étendue; on peut alors distiller l'acide sans décomposition sensible. On doit conserver cette dissolution à l'abri des rayons solaires qui la transforment, par suite d'une décomposition de l'eau et de l'acide, en acide perchlorique et acide chlorhydrique :

$$4ClO + 3HO = 3HCl + ClO^7.$$

C'est un agent d'oxydation très puissant, elle transforme le soufre, le

sélénium, l'arsenic, l'iode en produits d'oxydation supérieurs ; on l'emploie également pour transformer les sulfures en sulfates. L'expérience se fait ordinairement avec le sulfure noir de plomb, qui devient immédiatement blanc. On peut donc comparer la dissolution d'acide hypochloreux à l'eau oxygénée au point de vue de la facilité avec laquelle elle oxyde les corps, et il est à remarquer que la plupart des corps qui décomposent l'eau oxygénée détruisent également l'acide hypochloreux.

L'argent divisé agit cependant d'une façon toute différente ; il détermine dans la solution d'acide d'hypochloreux un vif dégagement d'oxygène en se transformant en chlorure.

L'acide chlorhydrique mélangé à l'acide hypochloreux anhydre, ou en dissolution, donne immédiatement du chlore

$$HCl + ClO = 2Cl + HO.$$

La dissolution d'acide hypochloreux possède un pouvoir décolorant considérable.

Gay-Lussac a démontré que 2 litres d'acide hypochloreux, ClO, décoloraient autant que 4 litres de chlore, parce que l'acide hypochloreux agissait à la fois par son chlore et son oxygène, et que 1 litre d'oxygène décolore comme 2 litres de chlore ; l'acide hypochloreux décolore donc (ou oxyde) comme le double du volume de chlore qu'il contient. Ce fait a une importance pratique considérable. Pour obtenir 1 équivalent d'acide hypochloreux il faut 2 équivalents de chlore (371), mais l'acide obtenu décolore autant que le chlore employé à le préparer. On comprend alors l'emploi des hypochlorites dans l'industrie. Le plus employé est le chlorure de chaux, solide, facile à transporter, que l'on obtient en faisant passer un courant de chlore sur de la chaux éteinte et qui se comporte dans l'ensemble de ses réactions, en présence de l'eau, comme un hypochlorite ; on peut représenter sa formation par l'équation suivante :

$$2(CaO,HO) + 2Cl = CaCl + CaO,ClO + 2HO$$

Le chlorure de chaux contient de 100 à 120 litres de chlore, ou plus de 300 grammes de chlore par kilogramme. Facilement décomposable par les acides les plus faibles, il fournit le moyen le plus commode d'obtenir le chlore ou son équivalent au point de vue de la décoloration. Ajoutons que, si l'on traite l'hypochlorite de chaux par l'acide

chlorhydrique, on obtiendra réellement du chlore, puisque l'acide hypochloreux et l'acide chlorhydrique réagissent en donnant du chlore et de l'eau. On aurait, avec l'acide carbonique et l'acide chlorhydrique, les deux réactions suivantes :

$$CaO,ClO + CO^2 + HO = CaO,CO^2 + ClO + HO$$
$$CaO,ClO + 2HCl = CaCl + 2HO + 2Cl.$$

374. **Composition.** — On peut déterminer la composition de ce gaz en le détruisant par la chaleur ; on le transforme ainsi en un mélange de 2 volumes de chlore et de 1 volume d'oxygène. Comme il serait dangereux de décomposer une notable quantité de ce gaz à la fois, on le fait passer dans un tube étroit, où l'on a soufflé quelques boules, comme a fait Gay-Lussac pour analyser l'acide hypochlorique (*fig.* 106) ; on chauffe le tube en avant des boules qui se remplissent d'un mélange de chlore et d'oxygène ; on les ferme alors à la

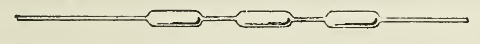


Fig. 106.

lampe et on les sépare. Pour déterminer le rapport des deux gaz, on pèse une boule pleine de gaz ; on ouvre une de ses extrémités dans une dissolution étendue de potasse; celle-ci, en absorbant le chlore, monte dans la boule et prend la place du gaz. On fait en sorte que le niveau du liquide soit le même dans le vase et dans la boule, et on la bouche avec le doigt. Si on la pèse de nouveau après l'avoir retournée, l'augmentation de poids donnera le poids d'un volume de la dissolution égal au volume du chlore : il suffira de remplir complètement la boule de la même dissolution pour obtenir une nouvelle augmentation de poids, qui sera le poids d'un volume de dissolution de potasse égal au volume d'oxygène. Comme la première augmentation de poids est double de la seconde, on en déduit rigoureusement que le mélange contient 2 volumes de chlore pour 1 d'oxygène. Pour trouver son mode de condensation, il faut remarquer que :

Si l'on ajoute à la densité du chlore.	2,440
la demi-densité de l'oxygène.	0,552
on trouve..	2,992

qui représente la densité de l'acide hypochloreux. Cet acide est donc formé de 2 volumes de chlore et 1 volume d'oxygène, condensés en

2 volumes. On peut encore déduire cette composition du fait suivant observé par Balard : 4 volumes d'acide chlorhydrique et 2 volumes de gaz hypochloreux donnent 4 volumes de chlore et de l'eau. Comme on sait que 4 volumes d'acide chlorhydrique contiennent 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène (393), les 2 volumes d'acide hypochloreux contiennent donc 2 volumes de chlore et 1 d'oxygène.

ACIDE CHLOREUX

$ClO^3 — Cl^2O^3$.

En 1843, Millon a demontré que l'acide hypochlorique ne forme pas de sels particuliers. Il donne, en présence des alcalis, un mélange de chlorate et de chlorite :

$$2ClO^4 + 2(KO,HO) = KO,ClO^5 + KO,ClO^3 + 2HO.$$

L'existence des chlorites a été vérifiée depuis par divers chimistes, mais on n'a pu jusqu'ici isoler d'une manière certaine, soit l'acide hydraté, soit l'acide anhydre de ces sels. Il est probable que l'acide chloreux se comporte d'une manière analogue à l'acide azoteux. Nous avons vu (172) que l'acide azoteux ne peut subsister à l'état gazeux qu'en présence des produits de sa décomposition, l'acide hypoazotique et le bioxyde d'azote ; l'acide chloreux se transformerait également en acide hypochlorique et en un mélange de chlore et d'oxygène dans les proportions où ils existeraient dans le bioxyde de chlore, qu'on n'a pas isolé jusqu'à ce jour.

Nous donnerons cependant, à titre de renseignements, deux procédés de préparation de cet acide, l'un de Millon, l'autre de MM. Carius et Brandau, et nous indiquerons les propriétés que ces chimistes attribuent à l'acide qu'ils ont obtenu.

375. **Préparation.** — Suivant Millon, on obtient l'acide chlorenx en chauffant légèrement un mélange de chlorate de potasse, d'acide arsénieux et d'acide azotique étendu dans un petit ballon presque plein. L'acide arsénieux s'oxyde aux dépens de l'acide azotique et se transforme en acide arsénique ; l'acide azoteux qui se produit réduit l'acide chlorique mis en liberté par l'acide arsénique :

$$KO,ClO^5 + AsO^3 + AzO^5,HO = KO,AsO^5 + ClO^3 + AzO^5,HO.$$

MM. Carius et Brandau ont substitué la benzine à l'acide arsénieux

comme substance réductrice. D'après eux, il conviendrait d'opérer, pour obtenir l'acide chloreux pur, de la façon suivante : on introduit dans un ballon à long col un mélange de 10 parties de benzine, de 100 parties d'acide sulfurique et, après refroidissement, on ajoute 12 parties de chlorate de potasse pur et pulvérisé. Le col du ballon est fermé par un bouchon rodé à l'émeri. Le dégagement de gaz, qui commence à la température ordinaire, s'achève à 5° ; il est mélangé d'acide carbonique. On le condense dans un mélange réfrigérant.

376. **Propriétés principales.** — L'acide chloreux de Millon est un gaz d'un vert-jaune foncé, d'une odeur de chlore très prononcée, dont la densité est 2,646. Une température de 57° suffit pour le décomposer avec explosion en chlore et oxygène, son volume augmente alors dans le rapport de 3 à 5. Contrairement aux règles ordinaires de la condensation, 2 volumes de chlore et 3 volumes d'oxygène formeraient 3 volumes de gaz chloreux ? L'eau en dissout six fois son volume et se colore en jaune pâle ; il est difficilement liquéfiable.

Le mercure l'absorbe en se transformant en chlorure et en oxyde de mercure ; le soufre, le phosphore, l'arsenic, le décomposent avec explosion.

L'acide chloreux obtenu par MM. Carius et Brandau, par la méthode indiquée ci-dessus, peut être liquéfié à — 18°. C'est un liquide rouge-brun. Récemment préparé, il bout un peu au-dessus de 0°, mais le point d'ébullition s'élève peu à peu jusqu'à + 8°. Il détone par le choc. La densité de vapeur est 4,046 ; la densité théorique pour $ClO^3 = 2$ volumes serait 4,123.

ACIDE HYPOCHLORIQUE

$ClO^4 = 67,5$. . . . . 4^{vol}.

$Cl^2O^4 = 135$.

Il a été découvert par Davy.

377. **Préparation.** — On chauffe doucement au bain-marie du chlorate de potasse fondu et de l'acide sulfurique en petite quantité dans un tube à peu près rempli du mélange. Il se dégage un gaz verdâtre, en même qu'il se forme un mélange de bisulfate et de perchlorate de potasse qui reste dans le vase (*fig.* 107) :

$$3(KO,ClO^5) + 2(S^2O^6,H^2O^2) = 2(KO,HO,S^2O^6) + KO,ClO^7 + 2ClO^4 + 2HO.$$

Il est préférable, quand on veut l'obtenir en dissolution, de

chauffer dans un flacon, au bain-marie, un mélange de chlorate de potasse et d'acide oxalique ; il se dégage à la fois de l'acide carbonique et de l'acide hypochlorique et il reste du bioxalate de potasse C^4HKO^8.

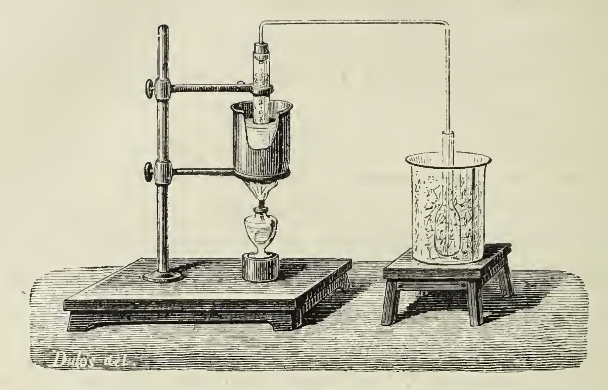


Fig. 107.

(Calvert et Davies). On fait passer le mélange dans un appareil de Woolf contenant de l'eau, où le gaz acide hypochlorique se dissout. La formule suivante rend compte de la réaction :

$$2(KO,ClO^5) + 3(C^4H^2O^8,2H^2O^2) = 2(C^4HKO^8) + 2C^2O^4 + 2ClO^4 + 16HO.$$

578. **Propriétés.** — Gaz d'un jaune foncé, d'une odeur particulière, quoique analogue au chlore ; sa densité est de 2,315 ; on peut le liquéfier en le faisant arriver dans un tube refroidi par un mélange réfrigérant de glace et de sel marin ; il constitue alors un liquide rougeâtre bouillant à 20°. L'eau dissout vingt fois son volume de gaz acide hypochlorique. Une faible chaleur le décompose avec dégagement de chaleur et de lumière en chlore et oxygène. A l'état liquide, il peut également détoner avec une extrême violence ; aussi faut-il le préparer en n'employant que de petites quantités de matière.

Le phosphore, le soufre, l'acide chlorhydrique, le décomposent vivement. On lui donne à tort le nom d'acide ; mis en présence des bases, il se transforme en effet en un mélange de chlorate et de chlorite.

579. **Analyse.** — Gay-Lussac a determiné la composition de l'acide hypochlorique en le décomposant par la chaleur dans l'appareil qui nous a servi déjà à faire l'analyse de l'acide hypochloreux (374) : 1 volume de gaz hypochlorique donne $\frac{1}{2}$ volume de chlore et 1 volume

d'oxygène. Si à la densité de l'oxygène on ajoute la demi-densité du chlore, on obtient, en effet, la densité de l'acide hypochlorique :

$$\frac{2,44}{2}+1,106=2,326.$$

La formule ClO^4 correspond par conséquent à 4 volumes.

ACIDE CHLORIQUE

$$ClO^5Aq - ClO^5H + Aq.$$

Les chlorates ont été découverts par Berthollet, mais ce fut Gay-Lussac qui, le premier, isola et étudia l'acide chlorique.

580. **Préparation.** — On traite le chlorate de potasse dissous dans l'eau chaude par une dissolution d'acide hydrofluosilicique, de manière à précipiter la potasse à l'état d'hydrofluosilicate de potasse. Ce sel étant gélatineux et transparent, il est difficile de juger du moment précis où l'on a précipité toute la potasse; aussi met-on toujours un excès d'acide hydrofluosilicique pour être certain que la décomposition est complète

$$2(KO,ClO^5)+Si^2Fl^4,2HFl+Aq=Si^2Fl^4,2KFl+2(ClO^5,HO)+Aq.$$

On filtre la liqueur et on sature le mélange des deux acides par la baryte. L'hydrofluosilicate de baryte est insoluble, le chlorate de baryte reste seul dans la liqueur, qu'on filtre de nouveau. Il suffit d'ajouter à cette dissolution de l'acide sulfurique goutte à goutte pour arriver à précipiter complètement la baryte ; une filtration donne l'acide chlorique très étendu; on concentre d'abord à une douce chaleur, puis sous le vide de la machine pneumatique.

581. **Propriétés.** — On ne le connaît qu'à l'état d'hydrate. Suivant Kœmmerer, il peut être concentré, sans éprouver de décomposition jusqu'à ce que sa composition soit réprésentée par la formule $ClO^5,HO+7H^2O^2$. Plus concentré, il se décompose et la destruction peut être brusque. On ne connaît donc pas l'acide chlorique monohydraté. L'acide chlorique ainsi obtenu est un liquide sirupeux, ordinairement coloré en jaune, peu odorant, que la chaleur décompose nettement en acide perchlorique, chlore et oxygène :

$$2ClO^5,Aq.=ClO^7,Aq.+Cl+O^3;$$

aussi est-ce un oxydant énergique; il suffit de verser quelques gouttes de cet acide sur de l'alcool contenu dans un verre pour en déterminer l'inflammation; un papier imprégné d'acide chlorique prend feu quand on le chauffe légèrement. Les acides chlorhydrique, sulfhydrique et sulfureux le réduisent très facilement, en produisant des réactions indiquées par les formules suivantes :

$$ClO^5 + 5HCl = 6Cl + 5HO,$$
$$ClO^5 + 5HS = Cl + 5HO + 5S,$$
$$2ClO^5 + 5S^2O^4 + 5H^2O^2 = 2Cl + (S^2O^6,H^2O^2),$$
$$ClO^5 + 3S^2O^4 + 7HO = HCl + 3(S^2O^6,H^2O^2).$$

Cette dernière formule s'applique au cas où l'acide sulfureux est en excès par rapport à l'acide chlorique.

ACIDE PERCHLORIQUE

$ClO^7,HO. — ClO^4H.$

382. **Circonstances de sa production.** — F. Stadion découvrit l'acide perchlorique, en 1814, dans les produits de la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse (377). Le résidu salin qui reste après la volatilisation de l'acide hypochlorique, dissous dans l'eau chaude, laisse déposer par refroidissement des cristaux de perchlorate de potasse, matière très peu soluble dans l'eau froide. Plus tard, Sérullas trouva un moyen bien plus commode de préparer le perchlorate de potasse dans la calcination ménagée du chlorate de potasse (75,2°). Enfin on obtient l'acide perchlorique dans la décomposition des acides du chlore par la chaleur, en présence de l'eau (370), et dans l'électrolyse des dissolutions de chlore et d'acide chloreux. Le chlore et l'oxygène de l'eau décomposée se rencontrent au pôle positif, et s'y combinent en donnant naissance à cet acide.

383. **Préparation.** — On peut le retirer du perchlorate de potasse par un procédé absolument calqué sur celui qui permet d'obtenir l'acide chlorique (380), mais il est bien préférable d'utiliser la décomposition de l'acide chlorique (381) sous l'influence de la chaleur, comme l'a fait M. Roscoë. On traite d'abord du chlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, comme s'il s'agissait de préparer l'acide chlorique, et on laisse déposer l'hydrofluosilicate; le liquide décanté est évaporé jusqu'au moment où l'on voit apparaître d'épaisses fumées blanches. On chauffe alors le liquide dans un appareil

distillatoire (*fig.* 108); l'acide perchlorique aqueux se condense dans le récipient.

Pour l'obtenir aussi concentré que possible, on le distille de nouveau avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré; à 110° l'acide

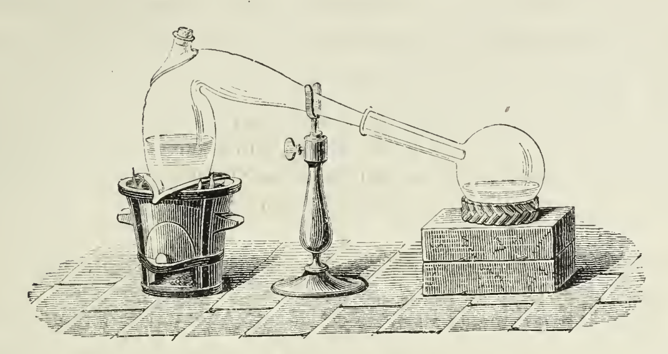


Fig. 108.

monohydraté passe tout d'abord à la distillation: puis la température s'élève peu à peu jusqu'à 200°; et l'on voit se déposer dans le col de la cornue des cristaux d'un hydrate $ClO^7,HO + H^2O^2$ résultant de la combinaison de l'acide monohydraté avec l'hydrate liquide $ClO^7,HO + 2H^2O^2$ qui bout à 200°. Dès qu'on voit apparaître ces cristaux, il faut changer le récipient.

384. **Propriétés.** — L'acide perchlorique, ClO^7,HO, est, d'après M. Roscoë, un liquide, incolore s'il est pur, très mobile; sa densité à 15°,5 est 1,782. M. Berthelot a fait cristalliser ce liquide dans un mélange réfrigérant. Les cristaux séparés de l'eau mère, liquéfiés et solidifiés de nouveau ne fondent plus qu'à 15°. C'est l'acide perchlorique monohydraté, l'acide liquide de M. Roscoë renfermant encore quelques centièmes d'eau excédante. Il est extrêmement avide d'humidité et répand à l'air d'épaisse fumées; aussi, quand on le met en contact avec ce liquide, il produit le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau. La dissolution de l'acide monohydraté liquide dans 100 fois son poids d'eau à 19° dégage $+ 20^{cal},5$, quantité de chaleur qui est plus que double de celle que dégage l'union de l'eau et de l'acide sulfurique monohydraté et sensiblement la même que celle des acides phosphorique et sulfurique anhydres. Il fait explosion au contact du papier, du bois, et particulièrement du charbon de bois, et se décompose spontanément au bout de quelques jours, même dans l'obscurité.

Si l'on ajoute à l'acide monohydraté 2 équivalents d'eau, la masse se prend en cristaux volumineux par refroidissement. On obtient ainsi

l'hydrate $ClO^7,HO + H^2O^2$, que depuis Sérullas on considérait comme étant l'acide perchlorique monohydraté. Ces cristaux fument à l'air et y tombent en déliquescence. Ils fondent vers 50°; leur dissolution dans l'eau est accompagnée d'un dégagement sensible de chaleur. Leur action sur les matières organiques est moins énergique que celle de l'acide monohydraté, mais ils peuvent néanmoins allumer le papier et le bois, quand on les fond au contact de ces substances.

Enfin, si l'on distille de l'acide perchlorique très étendu, on voit d'abord passer de l'eau, puis des vapeurs acides et, à 200°, un acide de composition constante, mais qui ne peut être représentée par une formule simple. Celle qui s'en rapproche le plus est

$$ClO^7,HO + 2H^2O^2$$

Il est probable que cet hydrate se décompose partiellement à 200° sous l'influence de la chaleur, comme l'acide sulfurique normal de M. Marignac (294), et que cette décomposition s'arrête dès que la quantité d'eau contenue dans l'acide devient un peu plus forte. Ce liquide est sirupeux. Sa densité est 1,65.

L'acide perchlorique étendu est beaucoup plus stable que l'acide monohydraté. Il ne décolore pas le papier de tournesol, il n'est décomposé ni par la lumière solaire, ni par les acides sulfureux, sulfhydrique et chlorhydrique. Il dissout le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène.

385. **Analyse de l'acide chlorique et de l'acide perchlorique.** — Gay-Lussac, et après lui M. Marignac, ont déduit la composition de l'acide chlorique de celle du chlorate de potasse.

On décompose un poids donné de chlorate de potasse dans une petite cornue à long col pour éviter les pertes dues à l'entraînement de la matière. On trouve ainsi qu'un poids P de chlorate contient p d'oxygène et $P-p$ de chlorure de potassium; celui-ci contient un poids π de chlore et un poids $P-p-\pi$ de potassium. On sait de plus déterminer le poids d'oxygène qui se combine avec ce poids de potassium pour former la potasse contenue dans le chlorate de potasse (470). On trouve qu'elle est la sixième partie de la quantité d'oxygène dégagée. Les cinq sixièmes de cette quantité p sont donc unis au poids π de chlore pour former de l'acide chlorique. On trouve ainsi pour la composition de cet acide :

Chlore.	35,5	et en centièmes :	Chlore.	53,11
Oxygène	40,0		Oxygène. . . .	46,89
	75,5			100,00

On exprime que, dans le chlorate de potasse, la quantité d'oxygène contenue dans l'acide est quintuple de celle de la base en donnant au chlorate la formule KO,ClO^5; la formule de l'acide chlorique anhydre serait donc ClO^5.

La même opération, exécutée sur le perchlorate, montre que la quantité d'oxygène de l'acide est 7 fois plus grande que celle de la base; ce qui conduit à la formule du perchlorate de potasse, KO,ClO^7 et à celle de l'acide perchlorique supposé anhydre, ClO^7. L'analyse montre, en outre, que le poids 35,5 de chlore est uni à 56 d'oxygène dans l'acide perchlorique ou en centièmes :

Chlore.	38,79
Oxygène.	61,21
	100,00

Nous avons supposé connue la composition du chlorure de potassium; on la déduit facilement de celle du chlorure d'argent. Il suffit, en effet, de précipiter le chlorure de potassium par l'azotate d'argent; le poids du chlorure d'argent donne celui du chlore, et par différence celui du potassium.

La composition du chlorure d'argent est donnée avec beaucoup d'exactitude par un grand nombre d'expériences. Nous ne citerons ici que celles de M. Dumas, dans lesquelles on faisait passer un courant de chlore sec sur de l'argent chauffé dans un tube de verre. Le métal se transformait en chlorure, dont la composition se déduisait du poids d'argent employé et de l'augmentation de poids subie par le tube après le passage du chlore.

ACIDE CHLORHYDRIQUE

$HCl = 36,5$. . . . . 4^{vol}.

586. **Historique.** — Cet acide paraît avoir été découvert par Glauber, mais sa composition a été mise en évidence par Gay-Lussac et Thénard. On croyait avant eux que l'acide chlorhydrique contenait de l'oxygène, parce qu'on avait conclu des expériences de Lavoisier que l'oxygène était le seul corps capable d'engendrer des acides. Quelques années plus tard, la découverte du cyanogène leva toute incertitude. Gay-Lussac démontra d'une manière incontestable que l'acide *prussique* (cyanhydrique), analogue à l'acide chlorhydrique, ne contient pas d'oxygène.

387. **Préparation.** — On prend un ballon en verre muni d'un tube abducteur (*fig.* 109), on y introduit du sel marin fondu, puis de l'acide sulfurique concentré ; il se produit aussitôt un abondant dégagement de gaz, que l'on recueille sur le mercure. On peut employer du sel ordinaire, mais il se produit alors un boursouflement considérable de

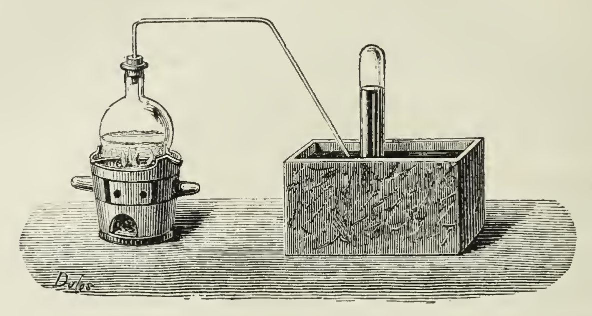


Fig. 109.

la matière, qui peut obstruer le tube. On évitera cet inconvénient, si l'on emploie le sel ordinaire, en adaptant au bouchon qui ferme le ballon un tube en S, par lequel on versera peu à peu l'acide. Dans tous les cas, il faudra chauffer le mélange à la fin de l'opération. La formule suivante rend compte de la réaction :

$$NaCl + S^2O^6,H^2O^2 = HCl + NaO,HO,S^2O^6$$

L'action de l'acide sulfurique sur le sel marin donne en effet du bisulfate de soude et de l'acide chlorhydrique ; mais si l'on pouvait chauffer vers le rouge, le bisulfate réagirait sur le sel marin, et donnerait du sulfate neutre de soude

$$NaCl + NaO,HO,S^2O^6 = 2NaO,S^2O^6 + HCl.$$

C'est ce que l'on fait dans l'industrie ; dans les laboratoires où l'on opère dans des vases de verre l'opération s'arrête à la première phase.

388. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore, d'une odeur piquante et suffocante, rougissant fortement la teinture de tournesol et éteignant les corps en combustion ; sa densité est 1,247 ; un litre de ce gaz pèse donc $1,247 \times 1^{gr},3 = 1^{gr},621$. Il est excessivement soluble dans l'eau. Ce liquide à 0° en dissout environ 500 fois son volume et à — 12° une quantité égale ou supérieure à 660 volumes, ce qui correspond à 48,2

pour 100 en poids. On peut mettre en évidence la facilité avec laquelle l'eau dissout l'acide chlorhydrique en plongeant dans l'eau une cloche remplie de ce gaz et maintenue sur une soucoupe contenant du mercure. En soulevant la cloche, on met le gaz en communication avec l'eau; elle se précipite alors avec violence dans l'éprouvette, qu'elle peut briser si le gaz est bien pur : mais il suffit d'une petite quantité d'air pour amortir beaucoup le choc. On peut encore introduire un morceau de glace dans le gaz chlorhydrique, il y fond avec rapidité.

Faraday a liquéfié l'acide chlorhydrique en le soumettant à un froid de — 50°; à la température ordinaire, il est liquide sous la pression de 40 atmosphères.

389. **Action de l'électricité et de la chaleur.** — Lorsqu'on fait passer une série d'étincelles à travers le gaz chlorhydrique contenu dans un eudiomètre de Mitscherlich, sur la cuve à mercure, on observe à la longue une légère diminution de volume avec formation d'un peu de chlorure de mercure qui ternit la surface de ce métal dans l'éprouvette. Ainsi, après quatre jours d'une action continue, 2 pour 100 environ du gaz furent décomposés dans une expérience de H. Deville, et le volume devint alors invariable.

Il est probable que l'étincelle n'agit ici que par la chaleur énorme qu'elle développe sur son passage, et si la décomposition qu'elle produit n'est pas suivie d'une recomposition des éléments séparés, c'est que ceux-ci sont mis immédiatement en contact avec une atmosphère en mouvement et relativement très froide; la masse du gaz, violemment chauffée au moment de la décharge, est, en effet, très petite, à cause de la petitesse du trait de feu par rapport à la masse ambiante dont la température varie peu. H. Sainte-Claire Deville a réalisé ces diverses conditions en faisant intervenir seulement la chaleur dans l'appareil suivant.

Il se compose d'un tube de porcelaine, que l'on peut chauffer très fortement, et qui est traversé suivant son axe par un tube en laiton argenté (*fig.* 110); les bouchons qui le maintiennent sont munis chacun d'un tube, qui sert à faire circuler le gaz que l'on veut dissocier autour d'un tube de laiton que l'on maintient à une basse température, au milieu d'une atmosphère incandescente, en y faisant circuler constamment un courant d'eau froide[1]. Pour montrer la dissociation de

[1] On constate facilement que cette condition est remplie en recouvrant le tube de laiton d'une matière organique comme la teinture de tournesol; celle-ci n'éprouve aucune altération à quelque température qu'on porte le tube de porcelaine.

l'acide chlorhydrique avec cet appareil, on recouvre le laiton argenté d'une mince couche de mercure, que n'attaque pas l'acide chlorhydrique, même à la température de 360°, et l'on fait circuler dans l'appareil, chauffé au blanc, un courant d'acide chlorhydrique : le mercure et même l'argent se chlorurent légèrement dans ces circonstances, et, en absorbant l'acide à sa sortie du tube de porcelaine, on recueille un peu d'hydrogène. La tension de dissociation de l'acide chlorhydrique est donc très faible, même à de hautes températures, comme on pouvait le conclure de l'action de l'étincelle.

Ce n'est pas seulement dans ce cas que l'appareil de H. Deville produit les mêmes effets que l'étincelle électrique, mais dans tous ceux où l'on a comparé leur mode d'action. Ainsi l'étincelle d'induc-

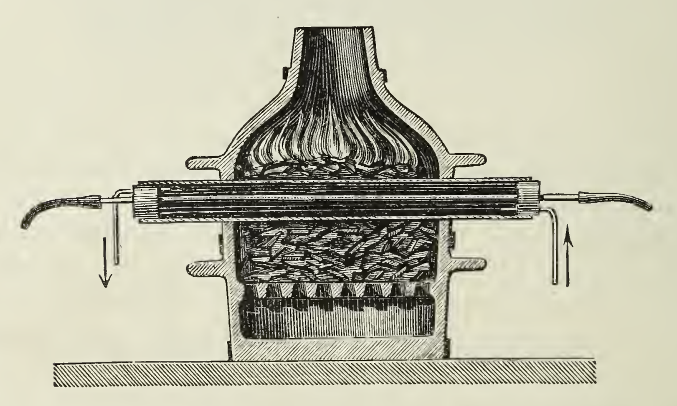


Fig. 110.

tion décompose l'acide sulfureux en soufre et oxygène, qui, se portant sur une portion du gaz non décomposé, donne une quantité correspondante d'acide sulfurique anhydre. Dans l'appareil de H. Deville, à une très haute température, l'acide sulfureux éprouve la même décomposition, c'est-à-dire que l'on trouve, sur le tube d'argent *froid*, du sulfure noir d'argent et un faible dépôt d'acide sulfurique anhydre, facile à reconnaître.

390. **Dissolution de l'acide chorhydrique.** — On se sert ordinairement de l'acide chlorhydrique à l'état de dissolution. Pour l'obtenir, on prépare le gaz, comme nous l'avons indiqué plus haut, dans un grand ballon de verre; il se rend d'abord dans un flacon laveur contenant de l'acide chlorhydrique du commerce et destiné seulement à arrêter les vapeurs d'acide sulfurique que le gaz entraîne avec lui

(*fig.* 111). On dispose à la suite de ce flacon laveur deux flacons à trois tubulures, remplis à moitié ou aux deux tiers d'eau distillée ; les tubes abducteurs doivent plonger très peu dans ce liquide, car la dissolution d'acide chlorhydrique, étant beaucoup plus dense que l'eau, tombe au fond du vase à mesure qu'elle se forme ; le gaz est donc ainsi constamment en contact avec l'eau moins chargée de gaz. On diminue, en outre, de cette manière les pressions que le gaz doit vaincre en se dégageant.

La dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'eau étant accompagnée d'un dégagement de chaleur, il faut, si l'on veut obtenir une solution concentrée, refroidir le liquide. En se dissolvant dans un grand excès

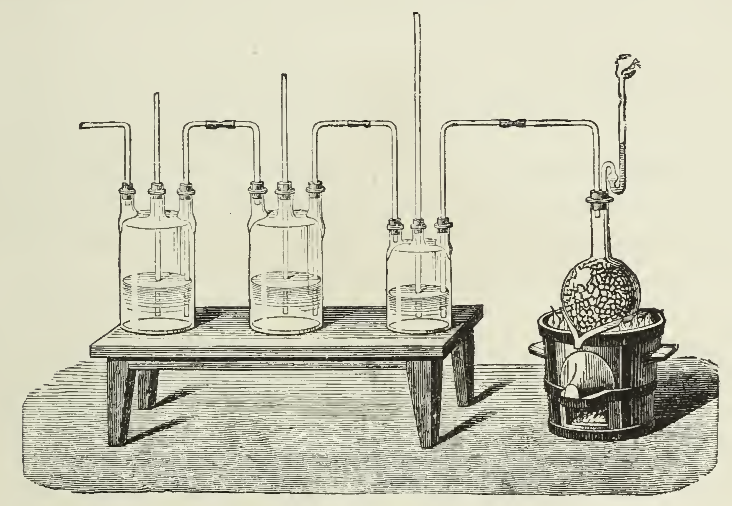


Fig. 111.

d'eau, l'équivalent, soit $36^{g},5$ d'acide chlorhydrique, dégage $17^{cal},43$; dans un poids d'eau correspondant à 12 équivalent ($6H^2O^2$) le dégagement de chaleur est de $16^{cal},5$. (Berthelot et Louguinine).

391. **Hydrates de l'acide chlorhydrique** — MM. Roscoë et Dittmar ont trouvé que, à température constante, la solubilité du gaz chlorhydrique dans l'eau ne croît pas proportionnellement à la pression sous laquelle la dissolution a lieu. Ainsi à 0°, sous une pression variable P, le poids Q de gaz dissous dans un gramme d'eau est

P	Q	P	Q
$0^{m},06$	$0^{g},613$	$0^{m},50$	$0^{g},782$
$0^{m},15$	$0^{g},686$	$0^{m},90$	$0^{g},844$
$0^{m},30$	$0^{g},738$	$1^{m},00$	$0^{g},856$

La formation d'hydrates de l'acide chlorhydrique expliquerait cette anomalie.

Lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique une solution refroidie entre -23° et -30°, il se forme une matière cristallisée ayant une composition répondant à la formule $HCl + 2H^2O^2$ (I. Pierre et Puchot).

Cet hydrate est très instable ; il se détruit par élévation de température en laissant dégager du gaz chlorhydrique. C'est le seul hydrate bien défini que l'on ait obtenu jusqu'ici. Mais, en s'appuyant sur des considérations physiques et chimiques, on est conduit à admettre l'existence d'un hydrate supérieur correspondant probablement à la composition

$$HCl + 6H^2O^2.$$

Lorsqu'on soumet à l'ébullition une dissolution étendue d'acide chlorhydrique, le liquide se concentre tout d'abord et, sous les pressions ordinaires de l'atmosphère, la température d'ébullition s'élevant à 110°, le liquide qui distille a comme composition $HCl + 8H^2O^2$. Si on chauffe une solution plus concentrée, elle laisse dégager du gaz chlorhydrique et le liquide qui distille à la température constante de 110° a encore la même composition que ci-dessus (Bineau).

Cependant, MM. Roscoë et Dittmar ont constaté que la composition du liquide dépend, dans une certaine mesure, de la pression sous laquelle l'ébullition s'effectue. La pression, dans leurs expériences, ayant varié de $0^m,05$ à $2^m,50$ de mercure, la composition du liquide a varié seulement de

$$HCl + 6,7\,H^2O^2 \quad \text{à} \quad HCl + 9,3\,H^2O^2,$$

limites relativement peu étendues, eu égard aux variations de la pression.

Lorsqu'on fait passer un courant d'air sec ou un courant d'acide carbonique dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique faite à basse température, et maintenue à 0°, elle perd une certaine quantité de gaz jusqu'au moment où elle contient 25 p. 100 environ d'hydracide gazeux. Un hydrate de composition $HCl + 6H^2O^2$ correspondrait à 25,2 p. 100 d'acide. C'est également la composition limite que prend un acide plus hydraté maintenu sous une cloche en présence d'un excès de potasse ou de chaux vive.

Ces faits conduisent à admettre l'existence d'un hydrate

$$HCl + 6H^2O^2$$

stable aux basses températures et aux températures ordinaires de l'atmosphère, mais dissociable par élévation de température, comme le montrent les expériences de MM. Roscoë et Dittmar sur l'ébullition des solutions chlorhydriques sous pression variable. Dans ce dernier cas en effet, outre une partie de l'hydrate non dissocié, on conçoit qu'il passe à la distillation du gaz chlorhydrique en quantité d'autant plus grande que la température est plus élevée et l'on recueille dans le récipient un mélange d'eau et d'hydrate à 12 équivalents d'eau, dont la composition doit nécessairement varier avec la température ou la pression à laquelle on effectue la distillation.

Quant aux anomalies que présente la solubilité dans l'eau du gaz chlorhydrique, et que les expériences de MM. Roscoë et Dittmar ont mises en évidence, elles s'expliquent dès lors en admettant qu'il y a réaction chimique entre l'hydracide gazeux et l'eau, formation de cet hydrate dans lequel le gaz chlorhydrique en excès se dissout, sans que pour cela il soit nécessaire d'admettre que le gaz chlorhydrique fait exception aux lois de la solubilité. Nous verrons d'ailleurs les mêmes faits se présenter, en étudiant les acides bromhydrique et iodhydrique, et là encore nous serons amenés à admettre l'existence d'hydrates voisins de celui que nous admettons ici pour l'acide chorhydrique.

A ces considérations d'ordre physique qui conduisent à admettre l'existence d'un hydrate défini d'acide chlorhydrique ayant probablement comme composition $HCl + 6H^2O^2$, M. Berthelot a ajouté d'autres preuves chimiques tirées du renversement d'un grand nombre de réactions suivant que l'on emploie de l'acide chlorhydrique concentré ou étendu.

On a vu (320) que le sulfure d'antimoine était décomposé par l'acide chlorhydrique concentré et nous avons utilisé cette réaction pour préparer l'hydrogène sulfuré. D'autre part, on sait que l'hydrogène sulfuré forme dans les solutions acides de chlorure d'antimoine un précipité orangé de sulfure d'antimoine. Si on ajoute de l'eau à une solution concentrée d'acide chlorhydrique, on obtiendra, après quelques tâtonnements, un liquide n'attaquant plus le sulfure d'antimoine. Cherchons d'autre part la quantité minima d'acide libre que doit renfermer une solution de chlorure d'antimoine pour que le gaz hydrogène sulfuré n'y forme plus de précipité.

Nous arriverons dans les deux cas à la même composition limite

$$HCl + 6H^2O^2.$$

Si l'acide concentré se comporte comme le gaz, il doit intervenir dans la réaction avec la chaleur de formation de ce dernier (+ 22^{cal},0); lorsqu'il est étendu, il faut ajouter au nombre précédent 16^{cal},5, chaleur dégagée dans la dissolution de 36^{gr},5 d'acide chlorhydrique dans un poids d'eau correspondant à $6H^2O^2$ (390), ce qui porte la chaleur de formation de l'hydrate probable $HCl + 6H^2O^2$ à partir du chlore, de l'hydrogène et de l'eau liquide à + 38^{cal},5. Et l'on conçoit que, en raison de la différence considérable qui existe entre les chaleurs de formation du gaz et de son hydrate, certaines réactions possibles avec l'un deviennent impossibles avec l'autre.

392. **Propriétés chimiques.** — L'acide chlorhydrique est incombustible, il éteint les corps en combustion. Il n'agit sur aucun métalloïde, excepté l'oxygène et le silicium. Avec l'oxygène, il donne, à une température élevée, du chlore et de l'eau, mais la réaction est nécessairement limitée, puisque le chlore à son tour peut décomposer l'eau en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène. C'est, d'ailleurs, le caractère des réactions de ce genre, qui sont appelées réactions inverses.

Le silicium cristallisé, chauffé au-dessous du rouge dans l'acide chlorhydrique gazeux, donne naissance à divers produits, principalement au chloroforme silicié (Si^2HCl^3) :

$$2Si + 3HCl = Si^2HCl^3 + 2H.$$

L'acide chlorhydrique attaque facilement la plupart des métaux à l'aide de la chaleur ; à une température élevée, il n'y a que l'or, le platine et ses analogues qui résistent à l'action de ce gaz ; il y a production de chlorure et d'hydrogène. A une très basse température, l'acide chlorhydrique liquéfié n'attaque plus le magnésium, le fer, le zinc, mais il agit encore sur le potassium, le sodium et le plomb.

La dissolution d'acide chlorhydrique agit aussi sur la plupart des métaux comme le gaz, et sert souvent à les dissoudre. Nous reviendrons sur cette action à propos des métaux.

393. **Composition de l'acide chlorhydrique.** — Gay-Lussac et Thénard ont établi la composition du gaz chlorhydrique par synthèse et par analyse.

La synthèse peut être effectuée de la manière suivante :

On prend deux flacons d'égale capacité (*fig.* 112) ; le col de l'un a été usé à l'émeri, de manière à pouvoir être fermé exactement par

l'autre. On remplit l'un des flacons de chlore sec, à la manière ordinaire, et l'autre d'hydrogène.

Pour cela, on fait arriver l'hydrogène dans le flacon dont le col est tourné en bas, par un tube abducteur qui monte jusqu'à la partie supérieure. On chasse ainsi peu à peu l'air beaucoup plus lourd que l'hydrogène. On réunit ensuite les deux parties de l'appareil.

Les deux gaz se mélangent d'abord, et se combinent peu à peu sous l'influence de la lumière diffuse ; quand la teinte du chlore a presque disparu, on expose l'appareil aux rayons directs du soleil, qui terminent la combinaison sans aucune explosion. On ouvre alors les vases sous le mercure, et on reconnaît que le volume n'a pas varié. Il ne

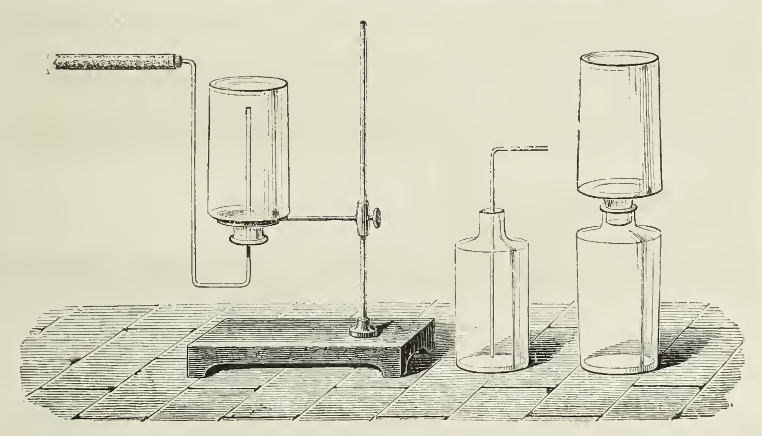


Fig. 112.

reste pas trace de chlore ou d'hydrogène, car le mercure ne subit aucune altération, et le gaz est complètement absorbé par l'eau. Il en résulte donc que l'acide chlorhydrique est formé de chlore et d'hydrogène à volumes égaux et sans condensation.

Pour faire l'analyse du gaz chlorhydrique, on décompose ce gaz dans une cloche courbe, au moyen du potassium. Il reste un volume d'hydrogène, moitié du volume de l'acide employé.

Si alors de. . . .	1,2470	densité de l'acide chlorhydrique,
on retranche. . . .	0,0346	demi-densité de l'hydrogène,
il reste.	1,2124	qui est sensiblement la demi-densité du chlore.

594. **Usages.** — L'acide chlorhydrique sert surtout à préparer le chlore dans la fabrication des chlorures de chaux, de l'eau de Javel,

du chlorate de potasse, etc. On l'emploie pour dissoudre et décaper les métaux[1], tels que le fer, le zinc, l'étain, et pour fabriquer la gélatine; mélangé à l'acide azotique, il constitue l'eau régale (438) ; enfin c'est un des réactifs les plus employés par les chimistes.

395. **Préparation industrielle de l'acide chlorhydrique.** — L'acide chlorhydrique est un produit secondaire de la préparation du sulfate

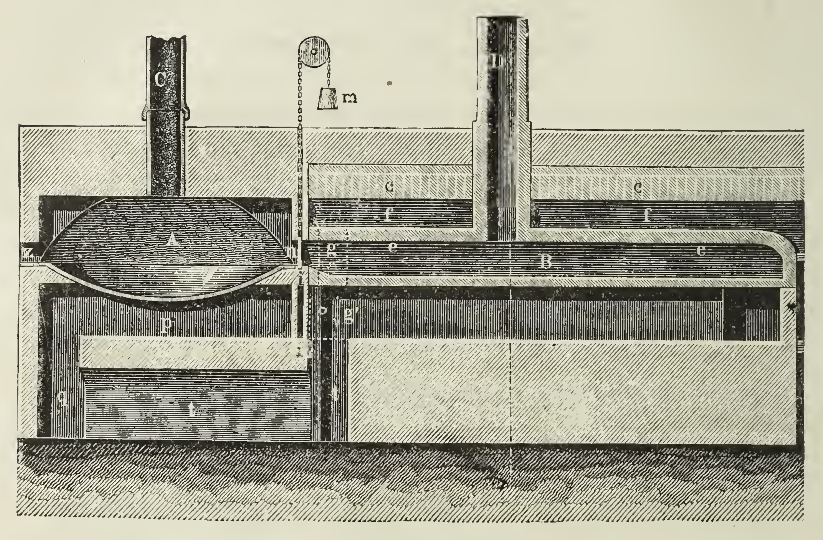


Fig. 113.

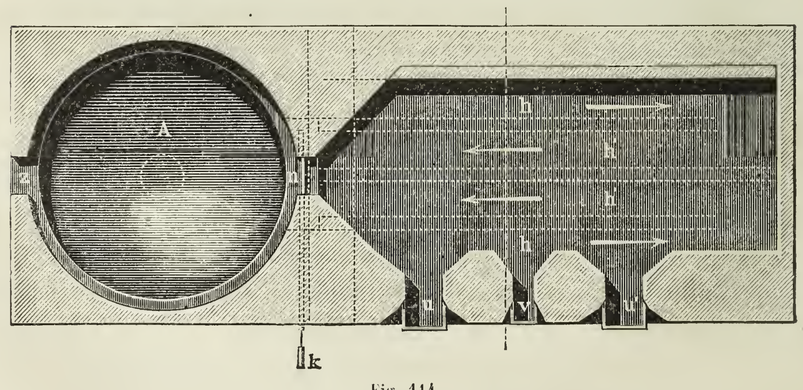


Fig. 114.

de soude au moyen du sel marin et de l'acide sulfurique. On fait réagir le sel marin aussi bien desséché que possible sur de l'acide sulfurique

[1] Décaper un métal, c'est dissoudre l'oxyde dont il est recouvert.

à 60°B, d'abord dans des cuvettes spacieuses, en fer ou en plomb (si l'on veut obtenir du sulfate de soude exempt de fer) et où la réaction commence (*fig.* 113-114). Il se forme d'abord du bisulfate de soude qui reste mélangé avec l'excès de chlorure de sodium et forme avec lui une masse fluide que l'on fait couler dans un moufle chauffé à la flamme d'un foyer. Ce moufle doit être porté au rouge pour que la réaction du bisulfate de soude sur le sel s'achève complètement :

$$NaO,HO,S^2O^6 + NaCl = 2NaO.S^2O^6 + HCl.$$

Au-dessus de la cuvette, et au milieu du moufle, se trouvent deux larges conduits, en communication avec la cheminée de l'usine qui appelle les

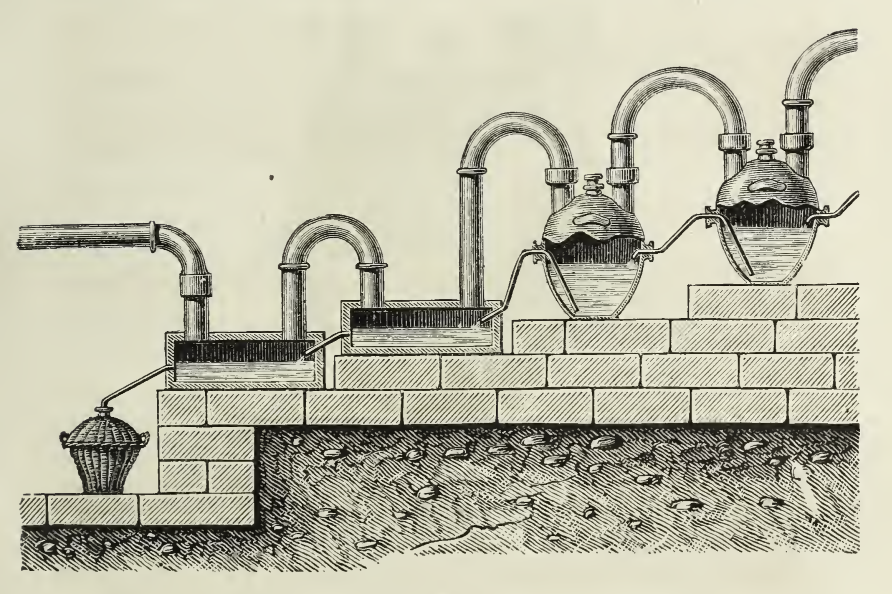


Fig. 115.

gaz et les conduit séparément dans deux appareils de condensation où l'acide chlorhydrique se dissout à peu près totalement. Ces appareils de condensation varient d'une usine à l'autre, ils ont cependant des éléments communs. En général le gaz sortant des fours traverse de grandes auges en pierre, puis une série de bonbonnes, réunies entre elles par de larges tubes qui donnent passage aux gaz, et par un tube latéral, qui permet au liquide qu'elles contiennent de passer de l'une à l'autre (*fig.* 115-116) ; enfin au sortir des bonbonnes, le gaz traverse

des tours en briques goudronnées, remplies de coke constamment humide où s'absorbent les dernières traces d'acide chlorhydrique ; l'air qui était entré dans les appareils, les gaz des foyers qui ont pénétré dans le moufle, vont dans la cheminée, qui doit posséder un bon tirage pour faire circuler le gaz dans tous ces appareils à la surface du liquide qu'ils contiennent.

En faisant tomber à la partie supérieure une quantité d'eau suffisante, qui se rendra dans les bonbonnes et circulera de la dernière à la première, pour se rendre ensuite dans les grandes auges, on peut retirer de celles-ci, d'une manière presque continue, de l'acide chlorhydrique concentré (à 21° Beaumé).

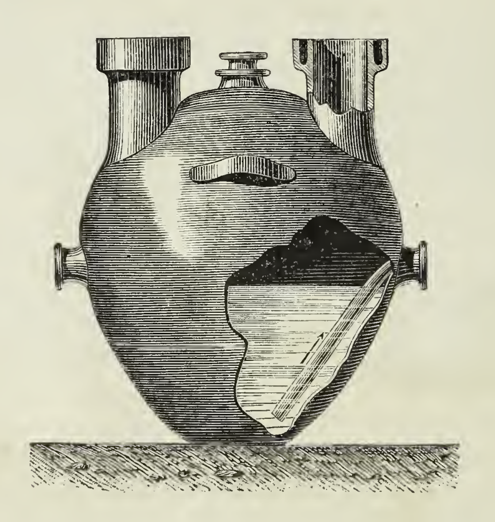


Fig. 116.

On n'est arrivé à ce résultat que par l'emploi de fours à moufle qui séparent presque complètement le gaz chlorhydrique des gaz du foyer. Autrefois on achevait de décomposer le sel dans des fours à reverbère où l'acide chlorhydrique se mélangeait à la fumée, mais alors la condensation devenait très difficile à cause de la présence des gaz inertes qui retardent la dissolution des gaz les plus solubles. La nécessité où se sont trouvées les usines, de ne laisser échapper aucune vapeur nuisible au dehors, a fait employer les fours à cuvette ou d'immenses tours de condensation, dont l'établissement est coûteux et où, en consommant beaucoup d'eau, on n'obtient qu'un acide dilué.

396. **Impuretés de l'acide du commerce.** — Il contient diverses

impuretés dont on devra le débarrasser, si l'on veut s'en servir comme réactif dans les laboratoires. On y trouve, en effet :

1° Les sels de l'eau ordinaire qui a servi à dissoudre le gaz ;

2° Un peu d'acide sulfureux, provenant de l'action de l'acide sulfurique sur les vases de fonte ou de plomb à une température élevée et sur la petite quantité de matières organiques contenues dans le sel ;

3° Un peu de chlorure de fer provenant de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les cuvettes de fonte ou sur l'oxyde de fer contenu dans les briques des fours ;

4° De l'acide sulfurique entraîné mécaniquement ;

5° Du chlorure d'arsenic, si l'acide sulfurique employé contenait de l'acide arsénique ou arsénieux ;

6° De l'acide sélénieux ;

7° Des matières organiques provenant du goudron et des huiles employées pour le lutage des appareils.

L'acide sulfurique se reconnaît en versant dans l'acide étendu une dissolution de chlorure de baryum qui donne naissance à un précipité insoluble de sulfate de baryte. Si l'acide contient de l'acide sulfureux, on le reconnaîtra en faisant passer quelques bulles de chlore dans l'acide préalablement dépouillé de son acide sulfurique par le chlorure de baryum ; il se formera de nouveau de l'acide sulfurique, que l'on précipitera par ce même chlorure. L'arsenic peut être mis en évidence au moyen d'un courant d'acide sulfhydrique, qui détermine un précipité jaune de sulfure d'arsenic dans l'acide étendu. On reconnaîtra le fer en saturant l'acide par de l'ammoniaque et ajoutant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque qui détermine un précipité noir de sulfure de fer. L'acide sélénieux se reconnaît par l'acide sulfureux, comme pour l'acide sulfurique sélénié : il se forme à la longue et à chaud un dépôt de sélénium rouge (292).

397. **Purification.** — On ajoute une petite quantité de bioxyde de manganèse à l'acide du commerce, pour donner du chlore qui fait passer l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique et détruit les matières organiques contenues dans l'acide. On décante l'acide au bout d'un jour, et on chauffe légèrement la liqueur, de manière à chasser l'excès de chlore. On ajoute alors du sulfure de baryum, qui donne à la fois la baryte nécessaire à la précipitation de l'acide sulfurique et l'acide sulfhydrique nécessaire à la séparation de l'arsenic. L'acide, décanté de nouveau, est distillé ; seulement, on fait suivre le récipient d'un flacon de Woolf contenant de l'eau, afin de recueillir le gaz chlorhy-

drique qui se dégage de l'acide concentré quand on le chauffe. Le chlorure de fer, fixe, à cette température peu élevée, reste dans la cornue.

On peut d'ailleurs préparer directement une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique pur, en faisant arriver dans de l'eau refroidie par de la glace le gaz provenant de la réaction du sel marin et de l'acide sulfurique préparé avec du soufre, et exempt par conséquent d'arsenic. Si l'on n'avait à sa disposition que de l'acide sulfurique arsenical, on y ajouterait tout d'abord une petite quantité de sel marin; le gaz chlorhydrique, en se dégageant, entraînerait l'arsenic à l'état de chlorure volatil, et en ajoutant à ce sulfate de soude, très acide, ainsi obtenu, du sel marin fondu, on obtiendrait du gaz chlorhydrique parfaitement pur.

CHAPITRE XI

BROME. — IODE. — FLUOR. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS ET HYDROGÉNÉS

BROME

$Br = 80$. . . . . 2^{vol}.

Le brome est ordinairement associé dans la nature au chlore et à l'iode ; dans les eaux mères des cendres de varechs d'où l'on extrait l'iode, il se trouve environ 1/10 du poids de ce dernier en brome, et cependant ce métalloïde est resté inconnu jusqu'en 1826, où Balard le découvrit dans les eaux mères des marais salants et en fit une étude complète. On lui donna le nom de brome (βρῶμος, fétidité), à cause de son odeur repoussante.

398. **Préparation.** — On traite le bromure de potassium par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ; il se forme des sulfates de manganèse et de potasse, et le brome se dégage :

$$2(S^2O^6,H^2O^2) + 2KBr + 2MnO^2 = 2KO,S^2O^6 + 2MnO,S^2O^6 + 2H^2O^2 + 2Br.$$

L'opération s'effectue dans un appareil distillatoire ; on condense le brome dans un ballon refroidi avec de la glace (*fig.* 117).

Pour obtenir le bromure de potassium, Balard faisait passer un courant de chlore dans les eaux mères des marais salants qui contiennent ce métalloïde à l'état de bromure de magnésium : le brome éliminé par le chlore colorait l'eau en jaune. En agitant cette eau avec de l'éther, elle perdait sa couleur, parce que le brome se dissolvait dans l'éther. Cet éther décanté était traité par la potasse, qui donnait, avec le brome,

un mélange de bromure de potassium et de bromate de potasse, par une réaction analogue à celle qui permet d'obtenir le chlorate de potasse au moyen du chlore et de la potasse :

$$6Br + 6(KO,HO) = 5KBr + KO.BrO^5 + 6HO.$$

Ce mélange calciné se transformait en bromure de potassium par

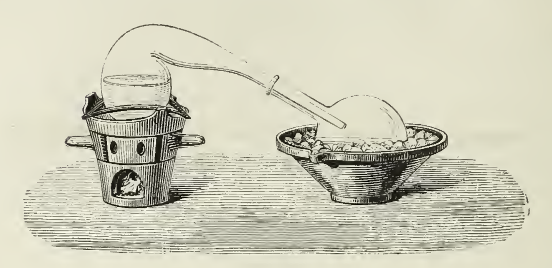


Fig. 117.

suite de la décomposition du bromate de potasse en bromure et oxygène ; il ne restait plus qu'à faire cristalliser ce corps, si l'on voulait l'avoir absolument pur.

Aujourd'hui on retire le brome des eaux mères des cendres de varech ; nous indiquerons comment, à propos de l'extraction de l'iode (417).

399. **Propriétés physiques.** — Liquide noir ; sous une mince épaisseur, il est d'une couleur rouge hyacinthe ; d'une odeur éminemment pénétrante et repoussante, analogue à celle du chlore ; sa densité est 2,97 ; il cristallise à — 7°,5, en une masse d'un gris de plomb foncé ; il bout à 63°, mais donne déjà d'abondantes vapeurs de couleur rougeâtre à la température ordinaire. Sa densité à l'état de vapeur est 5,93.

Le brome, même en vapeur, attaque vivement la peau et les muqueuses ; aussi est-il très dangereux à respirer. L'eau en dissout environ 3 pour 100 de son poids à la température ordinaire. A 0° il forme avec elle un hydrate cristallin $Br + 10HO$ ayant la même composition que l'hydrate de chlore. La lumière agit sur cette solution comme sur celle du chlore.

400. **Propriétés chimiques.** — Le brome se comporte exactement de la même manière que le chlore vis-à-vis des autres corps, et produit des composés pour la plupart si analogues aux composés chlorés, qu'aucun caractère extérieur ne peut les distinguer.

La combinaison du brome avec l'hydrogène n'a plus lieu, comme

dans le cas du chlore, sous l'influence de la lumière solaire; elle se produit en présence d'un corps incandescent ou lorsqu'on fait passer le gaz et la vapeur dans un tube chauffé au rouge. Elle est plus facile à réaliser en présence de la mousse de platine.

Il se combine directement avec dégagement de chaleur avec le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium, le chlore et l'iode. La combinaison est indirecte avec l'oxygène, l'azote et le carbone. Il se combine directement avec tous les métaux.

Remarquons que la chaleur de formation de la plupart des composés bromés est inférieure à la chaleur de formation des composés chlorés correspondants; il en résulte que le chlore déplacera le brome dans la plupart des cas.

Pour les composés hydrogénés on aura, par exemple :

$$H + Cl = HCl \qquad + 22^{cal},0$$
$$H + Br\ (gaz) = HBr \qquad + 13^{cal},5.$$

Et il est facile de constater, en introduisant quelques bulles de chlore dans un flacon renfermant du gaz bromhydrique, que le brome est déplacé. Le chlore chasse également le brome de tous les bromures métalliques.

A 500° le brome ne décompose pas la vapeur d'eau ; la chaleur de formation de l'acide bromhydrique est en effet inférieure à celle de la vapeur d'eau ($29^{cal},5$), et à cette température la vapeur d'eau n'est pas dissociée. Tout au contraire l'oxygène décompose complètement l'acide bromhydrique (74).

En présence d'une substance susceptible d'oxydation, le brome dissous se comporte comme le chlore; c'est, comme lui, un oxydant en présence de l'eau, et l'eau de brome peut être substituée à l'eau de chlore dans toutes les circonstances où l'on emploie celle-ci. Avec l'acide sulfureux par exemple, on aurait :

$$S^2O^4 + 2H^2O^2 + 2Br = S^2O^6,H^2O^2 + 2HBr.$$

401. **Réactifs du brome.** — Pour reconnaître la présence du brome contenu dans une dissolution à l'état de bromure métallique, on ajoute au liquide une petite quantité d'eau de chlore. Le liquide jaunit, et en l'agitant avec de l'éther, ce dernier surnage coloré en rouge, entraînant tout le brome mis en liberté. On pourrait encore agiter le liquide avec du sulfure de carbone ou du chloroforme qui

tombent au fond du vase, entraînant le brome qui les colore également en rouge orangé.

Un excès de chlore ferait disparaître la coloration, on aurait en effet :

$$5Cl + Br + 6HO = BrO^5,HO + 5HCl.$$

Le brome pourrait être de nouveau mis en liberté par l'acide sulfureux

$$2(BrO^5,HO) + 5S^2O^4 = 5(S^2O^6.H^2O^2) + 2Br + 4H^2O^2$$

Mais un excès d'acide sulfureux ferait de nouveau disparaître le brome :

$$2Br + S^2O^4 + 2H^2O^2 = S^2O^6,H^2O^2 + 2HBr.$$

402. **État naturel.** — Il existe dans toutes les eaux salées, et surtout dans celles de l'Allemagne ; les eaux de Theodorshalle, près Kreuznach, fournissent 88 grammes de brome par 100 kilogrammes d'eau mère ; mais c'est dans l'eau de la mer Morte qu'on en a trouvé jusqu'ici la plus grande quantité (3 grammes de bromure de magnésium par mètre cube) ; on l'a également trouvé au Mexique, à l'état de bromure d'argent.

Dans le traitement des sels de Stassfurt, les eaux mères qui ont laissé déposer la carnallite (chlorure double de potassium et de magnésium $KCl,2MgCl + 12HO$) sont assez riches en bromure de magnésium pour être employées à la préparation du brome.

403. **Applications.** — La majeure partie du brome que l'industrie livre au commerce est transformée en bromure de potassium, utilisé en médecine et en photographie. Le brome libre est employé dans l'industrie à la préparation de certaines matières colorantes artificielles. Il est fréquemment utilisé dans les laboratoires, comme agent de transformation des matières organiques.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

404. Les seuls composés oxygénés du brome connus sont :

L'acide hypobromeux.	BrO,Aq	$(BrOH,Aq)$
et l'acide bromique.	BrO^5,Aq	(BrO^3H,Aq).

Le brome et l'oxygène ne se combinent pas directement. Ces deux

composés oxygénés prennent naissance lorsqu'on fait agir le brome sur les solutions alcalines.

En agitant du brome avec une solution alcaline étendue, Balard avait constaté que le brome était absorbé et que la coloration rouge de ce corps disparaissait immédiatement. On obtient en effet ainsi des liquides décolorants, comparables aux hypochlorites et il est naturel d'admettre que dans la réaction il se produit également des hypobromites :

$$2Br + 2(KO,HO) = KO,BrO + KBr + 2HO.$$

Si la solution de potasse est concentrée ou chaude, c'est un bromate qui prend naissance

$$6Br + 6(KO,HO) = 5KBr + KO,BrO^5 + 6HO,$$

et le bromate peu soluble peut être aisément séparé du bromure, qui est très soluble dans l'eau.

L'acide bromique est formé à partir des éléments avec absorption de chaleur (Berthelot). On a pour la réaction

$$Br\ gaz + O^5 + HO + Aq = BrO^5,HO\ \text{étendu} \quad -24^{cal},8$$

405. **Acide hypobromeux.** — Une solution étendue d'acide hypobromeux a été obtenue par Dancer, en mélangeant avec de l'eau bromée une dissolution d'azotate d'argent :

$$AgO,AzO^5 + 2Br + HO = AzO^5,HO + AgBr + BrO,Aq + Aq.$$

Le liquide est distillé sous la pression de 50 millimètres de mercure, à une température qui ne doit pas dépasser 40°. C'est un liquide jaune paille jouissant des propriétés décolorantes de la solution d'acide hypochloreux. Il se détruit à 60°, et du brome est mis en liberté. L'acide hypobromeux paraît donc moins stable encore que l'acide hypochloreux.

406. **Acide bromique.** — L'acide bromique s'extrait du bromate de potasse préparé comme nous l'avons indqiué ci-dessus, de la même façon que l'acide chlorique du chlorate de potasse (380).

La solution concentrée d'acide bromique est incolore, oléagineuse, très acide et douée d'un pouvoir oxydant et décolorant très énergique ; elle est moins stable que la solution d'acide chlorique. Une ébullition

prolongée la transforme en eau, oxygène et brome. Les agents réducteurs, tels que l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, agissent sur elle comme sur la solution d'acide chlorique :

$$2BrO^5 + 5S^2O^4 = 2Br + 5S^2O^6$$
$$BrO^5 + 5HS = Br + 5S + 5HO.$$

L'existence d'un acide perbromique qui, d'après Kœmmerer, se formerait par l'action du brome sur l'acide perchlorique, n'est pas démontrée.

ACIDE BROMHYDRIQUE

$HBr = 81$ . . . . 4^{vol}

407. **Préparation.** — On peut le produire directement par la combinaison de ses éléments, mais seulement à une température élevée ou à plus basse température, en présence de la mousse de platine.

On ne peut songer, pour préparer l'acide bromhydrique, à utiliser la réaction qui permet d'extraire l'acide chlorhydrique du sel marin; car, si l'on chauffe un mélange d'acide sulfurique et de bromure de potassium, il se dégage bien de l'acide bromhydrique, ainsi que l'indique la formule

$$2KBr + S^2O^6,H^2O^2 = 2HBr + 2KO,S^2O^6;$$

mais, l'acide bromhydrique se décomposant au contact de l'acide sulfurique chaud, il se produit en même temps du brome, de l'eau et de l'acide sulfureux :

$$2HBr + S^2O^6,H^2O^2 = 2Br + S^2O^4 + 2H^2O^2.$$

On pourrait remplacer l'acide sulfurique par l'acide phosphorique qui n'est pas décomposé par l'acide bromhydrique.

Le procédé le plus commode pour l'obtenir à l'état gazeux consiste à faire réagir le brome sur du phosphore en présence de l'eau. La théorie de la réaction est la suivante : le brome forme avec le phosphore du bromure de phosphore décomposable par l'eau, comme les chlorures correspondants; le brome s'unit alors à l'hydrogène de l'eau, et le phosphore à l'oxygène :

$$PhBr^5 + 6HO = 2HBr + PhO^5,3HO.$$

Mais il est plus simple de dire, sans qu'il soit nécessaire d'admettre la formation d'un bromure de phosphore, et sa décomposition simultanée par l'eau, que le brome, en présence du phosphore, décompose l'eau :

$$Ph + Br^3 + 6HO = 3HBr + PhO^3,3HO.$$

L'emploi du phosphore ordinaire, dans cette réaction, n'était pas sans

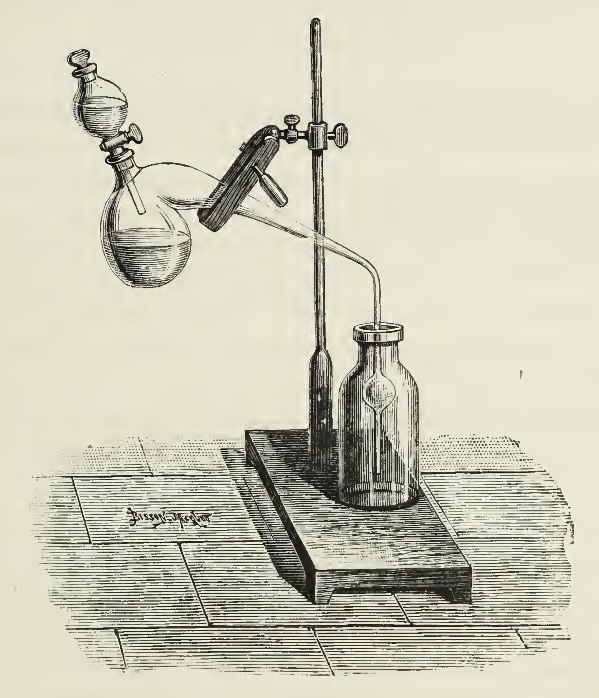


Fig. 118.

danger. L'emploi du phosphore rouge, proposé par Personne, rend l'opération plus facile.

Dans une cornue tubulée, à laquelle on a soudé un tube de dégagement, on introduit de l'eau et du phosphore rouge (*fig.* 118). Par un entonnoir à robinet, adapté à la tubulure de la cornue au moyen d'un bouchon de verre rodé, on fait arriver du brome, par petites portions. Le liquide se sature peu à peu d'acide bromhydrique, et, en chauffant la cornue, on obtient un dégagement de gaz que l'on peut recueillir sur la cuve à mercure, ou plus simplement, par déplacement, dans un flacon sec. On desséchera le gaz en le faisant passer dans un petit tube

en U renfermant du bromure de calcium fondu. Le gaz étant très soluble, pour préparer la dissolution, le tube de dégagement devra être muni d'une boule et ne plongera dans l'eau que d'une petite quantité, de façon à éviter une absorption.

L'action du brome sur les carbures d'hydrogène, qui donne naissance à de l'acide bromhydrique et à un produit de substitution bromé, peut aussi être avantageusement utilisée pour la préparation du gaz :

$$C^mH^n + 2Br = HBr + C^mH^{n-1}Br.$$

On fera tomber du brome, goutte à goutte, dans une grande cornue tubulée renfermant de la naphtaline cristallisée ou de la paraffine. Avec la naphtaline, la réaction a lieu à la température ordinaire et, en réglant convenablement l'arrivée du brome, on aura un dégagement régulier de gaz bromhydrique. Si l'on emploie la paraffine, on chauffera au bain d'huile, a 180°. Dans l'un et l'autre cas, il sera nécessaire d'arrêter un peu de vapeurs de brome entraînées en faisant passer le gaz dans un tube en U renfermant quelques fragments de phosphore humide et du verre pilé.

On obtiendrait une solution étendue d'acide bromhydrique en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau bromée

$$HS + Br + Aq = S + HBr + Aq.$$

408. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore donnant d'épaisses fumées blanches à l'air. Il se liquéfie à — 69° et se solidifie à — 73°. Sa densité est 2,798. Il est plus soluble dans l'eau que l'acide chlorhydrique ; à 10°, l'eau en dissout environ 600 fois son volume et donne un liquide très fumant. La dissolution du gaz bromhydrique dans un grand excès d'eau est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+ 20^{cal},0$; dans un poids d'eau correspondant à $4H^2O^2$ le phénomène thermique serait d'environ $+ 17^{cal},5$.

La solubilité de l'acide bromhydrique, dans l'eau, présente d'ailleurs les mêmes particularités qui ont été signalées déjà pour l'acide chlorhydrique, par MM. Roscoë et Dittmar (391).

408 *bis*. **Hydrates.** — Lorsqu'on sature de gaz bromhydrique, dans un mélange de glace et de sel, une solution concentrée de cet acide, on voit le liquide se prendre en une masse cristalline blanche d'un hydrate $HBr + 2H^2O^2$ fusible à — 11° (Berthelot).

Une dissolution étendue se concentre par l'ébullition, et, à la tem-

pérature de 126°, il passe à la distillation un liquide de composition constante $HBr + 5H^2O^2$. Cette composition dépend d'ailleurs, comme nous l'avons remarqué déjà en étudiant l'acide chlorhydrique, de la pression sous laquelle s'effectue la distillation. Cependant MM. Roscoë et Dittmar ont constaté que, pour des liquides bouillant à température constante de 16° à 153°, la composition variait seulement de

$$HBr + 4{,}2H^2O^2 \quad \text{à} \quad HBr + 5H^2O^2.$$

C'est à une composition voisine de celles-ci que se trouve ramenée une solution étendue abandonnée sous une cloche en présence de chaux vive (Bineau).

Nous sommes donc conduits à admettre, comme nous l'avons fait pour l'acide chlorhydrique, l'existence d'un hydrate dont la composition serait voisine de

$$HBr + 4H^2O^2.$$

C'est cet hydrate relativement stable à la température ordinaire et dissociable lorsque la température s'élève, que renfermeraient les dissolutions étendues. Les dissolutions concentrées contiendraient en outre du gaz bromhydrique dissous, et nous nous rendrons compte ainsi, avec M. Berthelot, des réactions différentes exercées par les dissolutions d'acide bromhydrique suivant qu'elles sont étendues ou concentrées; dans ces dernières, l'acide pouvant être considéré comme réagissant à l'état gazeux et intervenant par sa chaleur de formation (+ 13^{cal},5), tandis que, dans les solutions étendues, c'est l'hydrate formé avec un dégagement de chaleur supplémentaire de + 17^{cal},5 qui entrera en réaction.

409. **Propriétés chimiques.** — L'oxygène déplace complètement le brome de l'acide bromhydrique à 500° (400). Cette réaction a lieu à froid en présence de l'eau ; au contact de l'air en effet les solutions d'acide bromhydrique jaunissent par suite de la mise en liberté du brome.

A 120° en tube scellé, le phosphore est attaqué par la solution concentrée d'acide bromhydrique avec formation de bromhydrate d'hydrogène phosphoré et d'acide phosphoreux (Damoiseau) :

$$2Ph + HBr + 3H^2O^2 = PhH^4Br + PhO^3,3HO.$$

Les métaux sont plus facilement attaqués par l'acide bromhydrique

que par l'acide chlorhydrique. Ainsi le mercure sur lequel l'acide chlorhydrique est sans action à la température ordinaire est attaqué lentement à froid, avec dégagement d'hydrogène pur. Il en est de même de l'argent. Il est sans action sur l'or et le platine.

410. **Composition.** — Sa composition est la même que celle de l'acide chlorhydrique, combinaison à volumes égaux de vapeur de brome et d'hydrogène unis sans condensation. On la détermine en décomposant l'acide bromhydrique par le potassium.

CHLORURE DE BROME.

411. Balard a signalé la formation d'un chlorure de brome quand on fait passer un courant de chlore dans du brome refroidi. Il l'a décrit comme un liquide jaune rougeâtre. Mais le corps ainsi obtenu n'est pas nettement défini. Suivant Bornemann, il se décomposerait au-dessus de 10° en ses éléments constituants.

On lui a attribué la formule $BrCl^5$ se basant uniquement sur ce que, en présence des alcalis, il se décompose en donnant un bromate et un chlorure :

$$BrCl^5 + 6(KO,HO) = 5KCl + KO,BrO^5 + 6HO.$$

La formule BrCl paraît cependant plus probable.

IODE

I = 127. . . . . . . 2^vol^.

L'iode a été découvert en 1811, par Courtois, salpêtrier de Paris, dans les eaux mères des cendres de varech ; mais c'est Gay-Lussac qui fit connaître sa véritable nature et ses propriétés, en 1813.

412. **Préparation.** — On le prépare en traitant un iodure alcalin par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse dans un appareil semblable à celui qui sert à préparer le brome. On refroidit seulement avec de l'eau

$$2KI + 2MnO^2 + 2(S^2O^6,H^2O^2) = 2KO,S^2O^6 + 2MnO,S^2O^6 + 2I + 2H^2O^2.$$

413. **Propriétés physiques.** — Corps solide, d'un noir grisâtre, opaque, doué d'un éclat semi-métallique. Il cristallise facilement en

volumineux octaèdres dérivant d'un prisme rhomboïdal droit, quand on abandonne à l'air une dissolution d'iode dans l'acide iodhydrique; par sublimation, on l'obtient en lamelles rhomboïdales. Il fond à 113°,6 (Regnault) et bout vers 180°, en produisant un gaz violet foncé, d'un poids spécifique considérable.

La densité de la vapeur d'iode est 8,70 à 440° (Deville et Troost); la densité théorique, correspondant à l'équivalent en poids 127 et à l'équivalent en volume 2, serait 8,80.

M. V. Meyer, en prenant cette densité de vapeur à des températures croissant jusqu'à 1500° environ, a trouvé qu'elle diminuait, et, d'après les déterminations de MM. Crafts et Meier, elle ne serait plus à 1460° que 5,06; M. Troost a trouvé, à 1250°, le nombre 5,65 et a remarqué que, prise à température constante (température d'ébullition du soufre), cette densité de vapeur diminuait en même temps que la pression sous laquelle s'effectuait la vaporisation. Ainsi à 440°, sous la pression de $54^{mm},52$ de mercure, la densité s'est trouvée réduite à 7,55 [1].

L'iode émet des vapeurs très sensibles à la température ordinaire, d'une odeur analogue à celle du chlore et d'une saveur styptique. Peu soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'alcool; le sulfure de carbone l'enlève à l'eau en se colorant en violet. Le chloroforme, l'éther, agissent de la même manière. Les solutions d'acide iodhydrique et d'iodure de potassium dissolvent plus d'iode que l'eau pure.

414. **Propriétés chimiques.** — L'iode est vénéneux; il attaque fortement la peau et la colore en jaune. Il se comporte vis-à-vis des métalloïdes et des métaux à la manière du chlore et du brome et forme des composés correspondants.

Mais la chaleur de formation des iodures est inférieure à la chaleur de formation des bromures, inférieure elle-même à la chaleur de formation des chlorures. Aussi le chlore et le brome déplacent-ils l'iode de ses combinaisons avec l'hydrogène et avec les métaux.

Si nous comparons en effet les chaleurs de formation des trois hydracides, déterminées par M. Berthelot, nous avons, tous les corps étant gazeux

$H + Cl = HCl$	$+ 22^{cal},0$
$H + Br = HBr$	$+ 13\ ,5$
$H + I = HI$	$- 0\ ,8.$

[1] Dans une note que le lecteur trouvera à la fin de ce volume, nous insisterons sur la détermination des densités de vapeur et sur les variations qu'elles subissent avec la température et la pression.

Ces déplacements de l'iode par le chlore et le brome sont faciles à constater : en introduisant dans des flacons renfermant de l'acide iodhydrique quelques bulles de chlore ou une goutte de brome, on voit immédiatement de l'iode se déposer sur les parois du vase. Nous nous appuierons d'ailleurs sur des réactions analogues pour retirer l'iode des iodures alcalins (417) ou pour caractériser l'iode dans ses combinaisons métalliques (415).

415. **Réactif de l'iode.** — La propriété caractéristique la plus remarquable de l'iode est la coloration bleu indigo, que des traces de ce corps en solution dans l'eau développent au contact de l'empois d'amidon refroidi. Un excès d'amidon fait disparaître cette coloration, il en est de même de la chaleur. Vers 100°, la solution se décolore pour se colorer de nouveau par le refroidissement.

Si l'on veut reconnaître la présence de l'iode dans une solution contenant des iodures, on y ajoute un peu d'empois d'amidon et une dissolution étendue de chlore. Ce dernier chasse l'iode qui réagit sur l'amidon ; mais si l'on ajoute un excès de chlore, la coloration disparaît ; il se produit alors de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique par la réaction du chlore et de l'iode sur les éléments de l'eau. On a en effet :

$$5Cl + 5HO + I = IO^5 + 5HCl.$$

Il est possible de faire réapparaître la coloration bleue en ajoutant à la liqueur de l'acide sulfureux. Ce dernier s'empare de l'oxygène de l'acide iodique et met l'iode en liberté

$$2IO^5 + 5S^2O^4 = 2I + 5S^2O^6;$$

mais un excès d'acide sulfureux produit également la décoloration, en transformant l'iode en acide iodhydrique par la décomposition de l'eau. La formule suivante rend compte de la réaction :

$$2I + 2H^2O^2 + S^2O^4 = S^2O^6,H^2O^2 + 2HI.$$

Ces réactions mettent bien en évidence la double tendance de l'iode à se combiner avec l'oxygène et l'hydrogène. Si ce corps ne se combine directement avec aucun d'eux, il décompose néanmoins l'eau comme le chlore et s'unit indifféremment à l'hydrogène ou à l'oxygène, lorsqu'il est en présence d'un corps avide d'oxygène ou d'hydrogène.

416. **État naturel.** — On n'a jamais rencontré l'iode à l'état de

liberté, mais on le trouve dans l'eau de la mer, en petite quantité, dans beaucoup de plantes et d'animaux marins et dans certaines eaux minérales. Il est alors à l'état d'iodure. On le rencontre, quoique rarement, à l'état d'iodure d'argent. L'azotate de soude naturel en contient près de 2 pour 100 à l'état d'iodure de sodium et d'iodate de soude.

L'eau de mer contient des quantités très minimes d'iodure, mais les varechs peuvent l'accumuler dans leur organisme et devenir des sources abondantes d'iode. Il en est de même des éponges et des raies ou des morues, dont le foie surtout contient d'assez notables quantités d'iodure pour que l'huile qu'on en extrait soit un médicament iodé très énergique.

417. **Extraction industrielle de l'iode.** — On extrait aujourd'hui l'iode des azotates de soude bruts ou des eaux mères des cendres de varech.

1° *Traitement des eaux mères des cendres de varech.* — A. *Extraction de l'iode.* — On traite les eaux mères des cendres de varech par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour neutraliser les alcalis libres, puis on les mélange avec 10 pour 100 de leur poids de manganèse, et on calcine jusqu'au rouge brun. On transforme ainsi en sulfates les sulfures et hyposulfites qui y sont contenus.

On dissout la masse dans l'eau, et dans la dissolution convenablement concentrée on fait passer un courant réglé de chlore qui déplace d'abord l'iode; celui-ci se dépose, il ne reste plus qu'à le laver à l'eau ordinaire et à le distiller.

B. *Extraction du brome.* — La liqueur contient encore alors une notable quantité de bromures : on en extrait aujourd'hui tout le brome du commerce en la distillant avec une quantité convenable de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, déterminée par des essais préalables exécutés sur une petite quantité de matière.

2° *Traitement des azotates de soude du Chili.* — On détermine par des essais préliminaires les quantités respectives d'iodates et d'iodures contenues dans la dissolution du sel. Il suffit alors d'y ajouter successivement des quantités correspondantes de dissolution d'acide sulfureux et de chlore pour précipiter d'abord l'iode des iodates, puis celui des iodures. On fait égoutter cet iode et on le distille.

418. **Distillation de l'iode.** — On distille l'iode dans des cornues en grès (*fig.* 119), dont le col entre dans un vase distillatoire muni d'un couvercle par lequel on peut enlever l'iode. La cornue et son col

sont enterrés dans un bain de sable chauffé par un foyer, afin que les

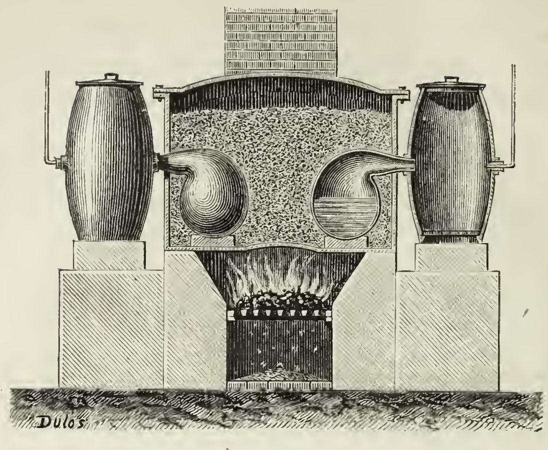


Fig. 119.

cristaux d'iode ne puissent pas se condenser dans le col de la cornue.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'IODE.

419. On en connaît trois bien définis, qui sont :

L'acide hypoiodique.	IO^4,	($I^2\Theta^4$)
— iodique.	IO^5,	($I^2\Theta^5$)
— hyperiodique.	IO^7,	($I^2\Theta^7$).

et les hydrates des deux derniers IO^5,HO ($I\Theta^3H$) et $IO^7,HO + Aq.$ ($I\Theta^4H + Aq.$)

L'existence d'un acide iodeux IO^3, ($I^2\Theta^3$,) paraît également bien établie.

L'iode et l'oxygène ne se combinent pas directement. Mais Schœnbein a constaté la formation de l'acide iodique anhydre lorsqu'on fait agir l'oxygène ozonisé sur la vapeur d'iode. On peut observer qu'il se produit simultanément les acides iodeux, hypoiodique, iodique et periodique anhydres en soumettant à l'action de l'effluve électrique de l'oxygène en présence de la vapeur d'iode, à une température peu élevée (Ogier).

Si l'on opère en effet dans un tube à effluves de grande dimension,

renfermant de l'oxygène et de l'iode, que l'on chauffe dans le liquide acidulé qui sert d'électrode, on voit se former dans les diverses régions du tube, à la base où la vapeur d'iode est en excès, l'acide iodeux, au sommet où l'oxygène au contraire domine, l'acide hyperiodique et enfin intermédiairement les acides hypoiodique et iodique anhydre.

L'*acide iodeux*, que M. Ogier a obtenu d'ailleurs directement en faisant passer un courant rapide d'oxygène ozonisé dans un ballon renfermant de l'iode maintenu à 40° ou 50°, est une poudre jaune clair, extrêmement légère, déliquescente. L'eau en excès décompose ce corps en acide iodique et iode libre :

$$5IO^3 = 3IO^5 + I^2.$$

Chauffé vers 125-130 degrés, il se détruit brusquement avec dégagement d'iode et d'oxygène.

L'*acide hypoiodique* a été obtenu par Millon en réduisant l'acide iodique par l'acide sulfurique et chauffant le résidu de l'opération à 130-150°. — C'est une poudre amorphe jaune citron, non déliquescente, que l'eau bouillante et une température de 170-180° décomposent en acide iodique et iode.

ACIDE IODIQUE

$IO^5,HO — IO^6H.$

420. **Préparation.** — On extrait l'acide iodique de l'iodate de potasse.

Si l'on ajoute à la dissolution de ce sel une dissolution d'azotate de baryte, on donne naissance à de l'iodate de baryte très peu soluble dans l'eau, qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique étendu.

L'iodate de potasse s'obtient, comme le chlorate de potasse, quand on traite l'iode par la potasse

$$6I + 6KO = 5KI + KO,IO^5;$$

mais il vaut mieux le préparer de la manière suivante :

On fait chauffer dans un petit ballon 80 grammes d'iode, 75 grammes de chlorate de potasse et 400 grammes d'eau distillée, on y ajoute quelques gouttes d'acide azotique; peu à peu l'iode se dissout, en même temps qu'il se dégage du chlore; il reste dans la liqueur de

l'iodate de potasse. La théorie de la réaction est simple. L'acide azotique décompose le chlorate de potasse et met l'acide chlorique en liberté ; celui-ci cède son oxygène à l'iode, et le chlore se dégage :

$$ClO^5 + I = IO^5 + Cl.$$

L'acide iodique formé chasse à son tour l'acide chlorique, qui se trouve détruit par l'iode, de sorte que peu à peu le chlorate de potasse est transformé en iodate. L'acide azotique n'est donc utile que pour commencer la réaction, qui se continue d'elle-même.

Avec les doses que nous venons d'indiquer, il faudra employer 90 grammes d'azotate de baryte pour décomposer l'iodate de potasse formé, puis 40 grammes d'acide sulfurique concentré pour prendre la baryte de l'iodate ainsi produit.

On peut encore obtenir l'acide iodique en faisant chauffer de l'iode avec de l'acide azotique concentré.

421. **Propriétés.** — L'acide iodique en dissolution donne, quand on l'évapore, des cristaux incolores d'acide monohydraté IO^5,HO. A 170°, cet hydrate perd son eau de cristallisation ; une plus forte chaleur le décompose en iode et en oxygène ; il est facilement réductible par les substances avides d'oxygène. Ainsi l'acide sulfureux le réduit complètement et met l'iode en liberté. On utilise cette propriété pour reconnaître la présence de petites quantités d'acide sulfureux ; en faisant agir ce gaz ou sa dissolution sur de l'empois d'amidon additionné d'iodate de potasse, on voit se manifester la couleur bleue caractéristique qui sert à reconnaître l'iode.

ACIDE HYPERIODIQUE

$$IO^7,HO - IO^4H.$$

422. Magnus et Ammermüller ont constaté, en 1833, la formation d'un hyperiodate de soude en faisant passer un courant de chlore dans une solution d'iodate de soude, en présence d'un excès d'alcali :

$$2Cl + IO^5,NaO + 3(NaO,HO) = 2NaO,3HO,IO^7 + 2NaCl.$$

L'hyperiodate de soude, $2NaO,3HO,IO^7$, peu soluble dans l'eau se dépose. On le dissout dans l'acide nitrique étendu et en ajoutant à la liqueur une solution d'azotate de plomb, il se précipite un sel de

plomb $3PbO,2HO,IO^7$ que l'on décompose par l'acide sulfurique étendu.

L'acide hyperiodique cristallise avec 5 équivalents d'eau et paraît être pentabasique. Quand on le chauffe, il fond, puis perd son eau et se détruit simultanément en acide iodique et oxygène. La formation de l'acide hyperiodique anhydre a été observée par M. Ogier, dans l'action de l'effluve électrique sur de l'iode en vapeur en présence d'un excès d'oxygène (419).

Le periodate de soude étant peu soluble dans l'eau, l'acide periodique peut servir à caractériser les sels de soude.

ACIDE IODHYDRIQUE

$HI = 128$. . . . . 4 vol.

423. **Préparation.** — Le procédé de préparation qui nous a servi à obtenir l'acide chlorhydrique ne peut être appliqué ici ; lorsqu'on verse en effet de l'acide sulfurique concentré sur un iodure alcalin, il y a bien mise en liberté d'acide iodhydrique, mais ce dernier est réduit partiellement par l'acide sulfurique en excès et de l'iode est mis en liberté. On aurait les deux réactions simultanées

$$2KI + S^2O^6.H^2O^2 = 2KO,S^2O^6 + 2HI$$
$$2HI + S^2O^6,H^2O^2 = S^2O^4 + 2H^2O^2 + 2I.$$

On met à profit, comme pour l'acide bromhydrique, l'action exercée par l'iode sur le phosphore en présence de l'eau ; en même temps qu'il se forme de l'acide iodhydrique, un composé oxygène du phosphore, l'acide phosphoreux, prend naissance,

$$Ph + 3I + 6HO = PhO^3,3HO + 3HI,$$

ou si l'on admet la formation préalable d'un iodure de phosphore

$$PhI^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HI.$$

On introduit dans un tube de l'iode et du phosphore, en couches séparées par du verre en fragments humecté d'eau ; on chauffe légèrement ; l'iode et le phosphore en vapeurs réagissent, et l'iodure formé est décomposé par l'eau. Le gaz iodhydrique[1] qui se dégage

[1] Quand le phosphore est en excès, il arrive parfois qu'en chauffant, on voit se dé-

est recueilli dans un flacon bien desséché, à la manière du chlore; on ne peut en effet le recueillir sur le mercure qu'il attaque rapidement à la température ordinaire (*fig.* 120).

L'emploi du phosphore rouge rend la réaction plus régulière. On effectue généralement alors l'opération de la manière suivante, indiquée par H. Sainte-Claire Deville. On introduit dans une cornue tubulée et soudée à un tube recourbé, une dissolution concentrée d'iodure de potassium, de l'iode et du phosphore rouge (*fig.* 121). On ferme la cornue avec un bouchon de verre usé à l'émeri. L'iode, en se dissolvant dans la dissolution d'iodure, attaque plus facilement le phosphore. En chauffant légèrement la cornue, on dégage le gaz iodhydrique formé; si l'on veut obtenir une dissolution, on fait arriver le

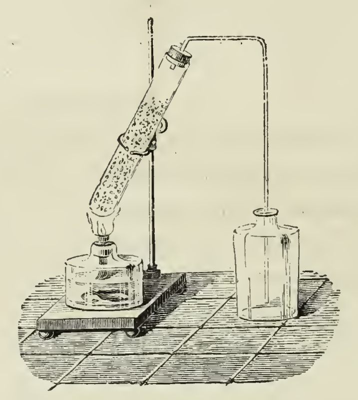


Fig. 120.

gaz dans de l'eau distillée contenue dans un flacon. On ajoute dans la cornue de l'iode ou du phosphore, quand ces corps ont disparu, et l'on continue l'opération jusqu'au moment où l'eau cesse de dissoudre le gaz. Le gaz iodhydrique étant très soluble, il pourrait arriver que

poser dans le tube abducteur et dans la partie froide du tube où s'opère la réaction, de beaux cristaux cubiqués d'iodhydrate de phosphure d'hydrogène, PhH^3,HI. On se rendra compte de la production de ce corps, si l'on se rappelle que les acides hypophosphoreux et phosphoreux en dissolution concentrée se décomposent sous l'influence de la chaleur, en donnant naissance à de l'hydrogène phosphoré (223-225). Les deux formules suivantes peuvent servir à représenter le phénomène, si l'on admet que les réactions qu'elles représentent ont lieu simultanément :

$$Ph + 3I + 6HO = PhO^3,3HO + 3HI,$$
$$4(PhO^3,3HO) = PhH^3 + 3(PhO^5,3HO).$$

l'eau du flacon remontât dans l'appareil ; on évitera cet inconvénient en soudant un réservoir au tube abducteur et en faisant plonger très peu son extrémité dans le liquide. Si le liquide monte dans le tube, il se loge dans le réservoir sans pénétrer dans la cornue.

Si l'on veut obtenir une dissolution étendue de ce gaz, on fait passer

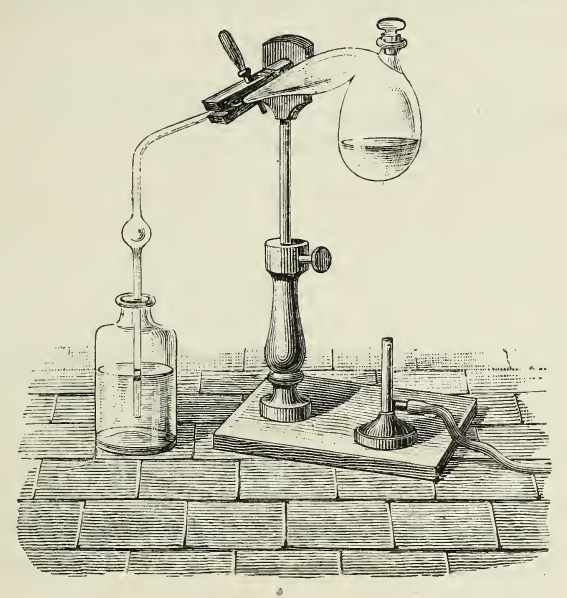


Fig. 121.

un courant de gaz sulfhydrique dans de l'eau distillée tenant en suspension de l'iode. Ce corps s'empare de l'hydrogène et met le soufre en liberté

$$HS + I = HI + S.$$

On chauffe doucement, quand l'iode a disparu, pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique, et on filtre.

424. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore, très fumant à l'air ; sa densité est 4,44 ; pour l'équivalent en poids 128, et l'équivalent en volume 4, la densité théorique serait 4,42. Il peut être liquéfié et même solidifié à — 55°.

L'acide iodhydrique est très soluble dans l'eau, un peu moins cependant que les acides bromhydrique et chlorhydrique : 1 volume d'eau dissout, à + 10°, environ 425 fois son volume de gaz.

Cette dissolution est accompagnée d'un dégagement de chaleur s'é-

levant, dans le cas d'une liqueur très étendue, à $+ 19^{cal}, 57$ (Berthelot et Louguinine).

425. **Hydrates.** — La solution de gaz iodhydrique saturée à basse température renferme 70 pour 100 environ de son poids de gaz. Sa densité est de 2,031 à $+ 14^{0}$ et sa composition correspond sensiblement à la formule

$$HI + 3H^2O^2.$$

Mais on n'a pu obtenir jusqu'ici d'hydrate cristallisé correspondant aux hydrates chlorhydrique et bromhydrique

$$HCl + 2H^2O^2 \quad \text{et} \quad HBr + 2H^2O^2.$$

Une solution, concentrée à basse température, laisse dégager l'hydracide gazeux quand on la chauffe et tend vers une composition limite $HI + 5,5H^2O^2$; c'est la composition du liquide qui, sous la pression atmosphérique, passe à la distillation à température constante, à 127^{0}. Une solution étendue se concentre par la chaleur et tend vers cette même composition limite. La température d'ébullition et la composition du liquide recueilli dépendent d'ailleurs de la pression sous laquelle s'effectue la distillation. Cependant MM. Roscoë et Dittmar ont trouvé que, pour les liquides qui, sous des pressions variables, distillent à température constante, de 15 à 127^{0}, la composition varie seulement de

$$HI + 4,7H^2O^2 \quad \text{à} \quad HI + 5,5H^2O^2.$$

On admet, pour ces raisons, dans les solutions étendues d'acide iodhydrique, l'existence d'un hydrate, $HI + 4H^2O^2$ environ, stable à la température ordinaire, mais dissociable par élévation de température. Une dissolution plus concentrée renferme du gaz simplement dissous et se comportera comme lui, dans les réactions chimiques, avec sa chaleur de formation $- 0^{cal},8$, tandis que les solutions étendues entreront en réaction avec leur chaleur de formation, $- 0^{cal},8 + 19^{cal},6 = + 18^{cal},8$.

Les deux réactions inverses de l'hydrogène sulfuré sur l'iode en présence de l'eau et de l'acide iodhydrique dissous sur le soufre, vont nous conduire à la même conséquence.

Nous avons indiqué, pour préparer une solution d'acide iodhydrique, la réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'iode en présence de l'eau (423). Mais on ne peut obtenir ainsi qu'une solution étendue. Bineau avait

remarqué que si l'on veut obtenir ainsi une solution incolore, on ne peut espérer qu'elle contienne plus de 40 à 42 pour 100 d'acide réel (HI + 10H²O²). Un excès d'iode se dissoudrait dans ce liquide en le colorant en brun sans que l'hydrogène sulfuré fût capable de le faire disparaître. L'acide iodhydrique concentré ou l'hydracide gazeux attaquent en effet le soufre avec formation d'iodures de soufre bruns de composition inconnue IS^n. Et si l'on cherche, comme l'a fait M. Berthelot, la limite à laquelle cesse la réaction entre l'acide iodhydrique et le soufre, on trouve ponr composition de cette solution limite HI + 6H²O², composition voisine de celle à laquelle nous ont tout à l'heure conduit des considérations physiques.

426. **Action de la chaleur.** — L'acide iodhydrique est beaucoup moins stable, sous l'action de la chaleur, que les acides chlorhydrique et bromhydrique. Ce gaz commence en effet à se dissocier vers 180° sous la pression ordinaire ; la proportion du gaz dissocié atteint rapidement 2,6 pour 100 à 440° et 3,4 pour 100 à 700°. A une même température, la proportion de gaz dissocié paraît augmenter rapidement avec la pression. Même effet est obtenu en présence de la mousse de platine, qui se comporte en général comme si elle condensait les gaz dans ses pores. M. Hautefeuille, qui a étudié la dissociation de l'acide iodhydrique par la chaleur, a constaté qu'en faisant passer sur de la mousse de platine maintenue à une température fixe des volumes égaux d'hydrogène et de vapeur d'iode, la combinaison n'est que partielle et que la proportion des éléments libres est égale à celle qui se sépare lorsqu'on fait passer le gaz iodhydrique à la même température sur la mousse de platine. Chacun de ces phénomènes est donc limité par la réaction inverse.

La limite de combinaison des deux gaz ou de décomposition de l'acide a été étudiée avec un grand soin par M. G. Lemoine.

Sous une même pression (2 atm.), on a obtenu en chauffant en tube scellé à

350°	0,19
440°	0,25

comme expression du rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total. La dissociation de l'acide iodhydrique croît donc avec la température. Mais ce nombre paraît indépendant de la pression du mélange, car si à une même température (440°) on fait varier la pression, on obtient, pour ce même rapport, un nombre sensiblement constant :

Pressions.	
$4^{at},5$	0,24
2 ,3	0,25
0 ,9	0,26
0 ,2	0,29

Ces réactions en tube de verre scellé sont longues à effectuer et il est à craindre que, l'attaque du verre par la vapeur d'iode et l'hydrogène venant compliquer le phénomène, les limites obtenues ne soient la résultante de réactions complexes.

427. **Propriétés chimiques.** — Un mélange de 4 volumes de gaz iodhydrique et de 1 volume d'oxygène brûle avec une flamme rouge, à l'approche d'un corps incandescent

$$HI + O = HO + I.$$

La même réaction se produit lentement sous l'action de la lumière solaire ; elle devient rapidement complète lorsqu'on porte la température du mélange à 500° (Berthelot).

La dissolution de l'acide iodhydrique ne peut se conserver au contact de l'air; elle brunit fortement, parce que l'oxygène de l'air s'empare de l'hydrogène de l'acide et met de l'iode en liberté ; celui-ci se dissout dans l'acide iodhydrique non décomposé et finit enfin par se déposer sous forme de cristaux volumineux.

Si la réaction entre l'oxygène et l'acide iodhydrique a lieu entre les corps pris à l'état gazeux, elle sera accompagnée d'un dégagement de chaleur de $29^{cal},1 + 0^{cal},8 = 29^{cal},9$ représentent la somme des chaleurs de formation de la vapeur d'eau et de décomposition de l'acide iodhydrique. Si la réaction a lieu en présence de l'eau elle sera accompagnée d'un phénomène thermique égal à la différence entre la chaleur de formation de l'eau à l'état liquide ($34^{cal},5$) et la chaleur de formation d'un acide iodhydrique en dissolution étendue ($+18^{cal}$ environ); la différence sera encore positive et égale à $+ 16^{cal},5$.

La vapeur d'iode et la vapeur d'eau ne réagissent d'ailleurs à aucune température.

Mais il n'en est plus de même en présence d'une substance susceptible d'oxydation. Comme le chlore et le brome, l'iode joue en effet le rôle d'oxydant en présence de l'eau (415).

Le chlore, le brome, décomposent cet acide et mettent l'iode en liberté. Il suffit, pour mettre ce fait en évidence, d'introduire dans un

flacon renfermant de l'acide iodhydrique gazeux quelques bulles de chlore ou une goutte de brome : l'iode se dépose immédiatement sur les parois du vase. La plupart des métaux sont attaqués par lui ; il se forme un iodure et il se dégage de l'hydrogène. L'argent, au contact de l'acide iodhydrique concentré, se recouvre de beaux cristaux d'iodure d'argent identiques aux cristaux naturels (H. Sainte-Claire Deville). Le mercure est rapidement attaqué à la température ordinaire.

Le phosphore chauffé à 160° avec une solution concentrée d'acide iodhydrique donne de l'iodure de phosphonium PhH^3,HI (Oppenheim). Le phosphore blanc est attaqué par l'acide gazeux, sans qu'il soit nécessaire d'élever la température, avec formation d'iodure de phosphonium et de biiodure de phosphore :

$$5Ph + 8HI = 2PhH^4I + 3PhI^2.$$

Si l'on introduit un excès de phosphore dans une solution concentrée d'acide iodhydrique, comme l'iodure de phosphore est décomposable par l'eau en acide iodhydrique et acide phosphoreux, les termes ultimes de la réaction seront l'iodure de phosphonium et de l'acide phosphoreux :

$$2Ph + HI + 3H^2O^2 = PhH^4I + PhO^3,3HO.$$

428. **Iodhydrate d'hydrogène phosphoré** (Iodure de phosphonium) PhH^4I. — La réaction précédente peut être utilisée pour préparer l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré. On mélange 10 parties de phosphore blanc, aussi divisé que possible, et 22 parties d'une solution saturée à froid d'acide iodhydrique. Après quelques heures, lorsque la réaction a déjà absorbé une certaine quantité d'acide, on ajoute 2 parties d'iode. Bientôt le tout se prend en une masse de cristaux d'acide phosphoreux et d'iodure de phosphonium. On lessive le mélang à la trompe avec une solution d'acide iodhydrique et l'on essore le résidu d'iodure de phosphonium (Damoiseau).

L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré peut encore être obtenu par l'action décomposante de l'eau sur un iodure de phosphore (455). On dissout séparément 100 parties de phosphore et 150 parties d'iode dans du sulfure de carbone dans une grande cornue tubulée. Par la tubulure on fait tomber peu à peu, à l'aide d'un tube à entonnoir, 50 grammes d'eau. L'iodhydrate se sublime sur les parties froides de la cornue et on peut, en chauffant légèrement, le faire passer dans un large tube

de verre bien sec soudé au col de la cornue. Il se dépose en beaux cristaux cubiques transparents.

429. **Composition.** — L'acide iodhydrique a la même composition en volumes que les acides chlorhydrique et bromhydrique, volumes égaux d'hydrogène et de vapeur d'iode unis sans condensation. La densité de l'acide iodhydrique est en effet la moyenne des densités de l'iode et de l'hydrogène

$$\frac{8,62+0,069}{2}=4,59.$$

Il contient seulement 0,70 pour 100 de son poids d'hydrogène.

CHLORURES ET BROMURES D'IODE

430. Le chlore s'unit directement à l'iode pour former deux composés

Le protochlorure.	ICl
Le trichlorure..	ICl^3.

L'iode absorbe le chlore sec à la température ordinaire. Si, lorsque l'iode a absorbé 1 équivalent de chlore, on distille le produit, en recueillant ce qui passe vers 100°, on obtient un corps solide rouge foncé, fondant à 25° et bouillant à 102° et qui est le protochlorure. Ce corps peut rester facilement surfondu, et sa tension de vapeur est assez considérable à la température ordinaire pour qu'il se déplace et cristallise par sublimation lorsqu'on l'abandonne dans un flacon fermé.

En présence d'un excès de chlore, on obtient le trichlorure, corps solide jaune qui, lorsqu'on le volatilise, se décompose partiellement en chlore et protochlorure.

Ces deux corps sont décomposables par l'eau :

$$10ICl+6HO=5(ICl,HCl)+IO^5,HO+4I.$$

En agitant avec de l'éther le liquide brun provenant de cette réaction, on en extrait un composé volatil soluble dans l'éther, c'est le chlorhydrate de protochlorure d'iode ICl,HCl.

Au contact de l'eau le trichlorure se comportera comme un mélange

de protochlorure et d'un pentachlorure d'iode ($2ICl^3 = ICl + ICl^5$) qui donnerait en se décomposant

$$ICl^5 + 6HO = 5HCl + IO^5,HO,$$

et en combinant ces deux réactions il sera facile de calculer la formule définitive de la réaction(Schützenberger).

Deux bromures d'iode, un composé solide et un liquide ont été signalés par Balard, mais ils sont peu connus.

FLUOR

$Fl = 19.$

On trouve dans la nature des cristaux cubiques d'une substance appelée *spath fluor*, que l'on considère aujourd'hui comme formée d'un radical hypothétique, le fluor, et de calcium. Les raisons qui ont conduit Ampère, et après lui tous les chimistes, à admettre l'existence de ce radical, sont les suivantes. L'acide sulfurique dégage du fluorure de calcium un acide fumant à l'air comme les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, qui attaque la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène. Un assez grand nombre de minéraux renferment de petites quantités de fluor, sans qu'il soit possible de préciser le rôle que joue cet élément dans des composés souvent fort complexes. Cependant, dans l'apatite (chlorofluophosphate de chaux), le fluor et le chlore peuvent se remplacer en toute proportion

$$3(3CaO,PhO^5),Ca\left\{\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right.$$

et l'on a pu obtenir artificiellement des apatites renfermant soit du chlore seul, soit à la fois du fluor et du chlore sans que la forme cristalline soit altérée.

Le fluor a été plutôt entrevu qu'isolé. La facilité avec laquelle ce corps décompose l'eau pour former de l'acide fluorhydrique, corps des plus dangereux à respirer, rend très difficiles les expériences qui ont pour but de le préparer. Plusieurs chimistes, les frères Knox, entre autres, sont morts des pernicieux effets exercés par cet acide sur les organes de la respiration.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

$HFl = 20$

431. **Préparation.** — On décompose, dans une cornue de plomb ou de platine, le fluorure de calcium par l'acide sulfurique concentré

$$2CaFl + S^2O^6,H^2O^2 = 2CaO,S^2O^6 + 2HFl.$$

On se sert ordinairement d'un appareil en plomb, composé de trois parties s'emboîtant exactement l'une dans l'autre (*fig.* 122). Une d'elles forme la panse d'une cornue, l'autre, qui est en forme le dôme, porte un col, qui s'engage dans la troisième, sorte de tube en U formant le ré-

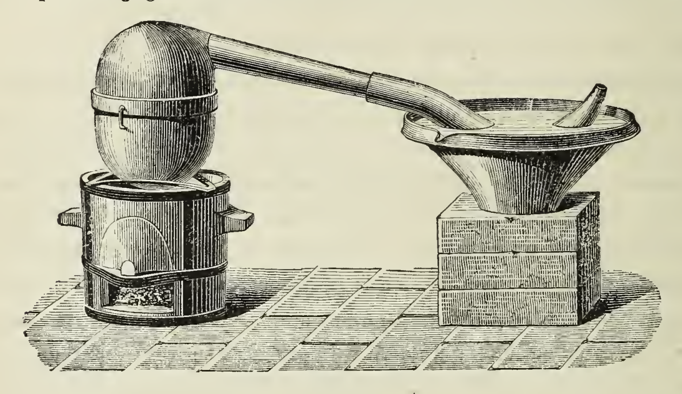


Fig. 122.

cipient. On met dans la panse de la cornue un mélange de 1 partie de spath fluor exempt de silice et de 3 parties 1/2 d'acide sulfurique concentré; on agite alors avec une spatule de bois ou mieux de platine ou d'argent, et on ajuste l'appareil, en ayant soin de recouvrir les jointures d'un lut fait avec de la pâte d'amandes. Le récipient étant entouré d'eau glacée, on chauffe doucement la cornue : on y entend bientôt le bruit d'une ébullition causée par la distillation de l'acide fluorhydrique.

On transvase ensuite l'acide dans une petite bouteille d'argent bien fermée par un bouchon de même métal; on peut également employer des vases en gutta-percha pour le conserver.

La préparation précédente fournit, en général, un acide hydraté et presque toujours impur; il est en effet bien difficile de se procurer du fluorure de calcium exempt de silice et le liquide recueilli renferme alors de l'acide hydrofluosilicique (630). L'acide fluorhydrique que l'on trouve dans le commerce est dans ce cas. Pour obtenir l'acide anhydre,

on décompose le fluorure d'argent par l'hydrogène bien desséché ou, plus simplement, par la chaleur, le fluorhydrate de fluorure de potassium KFl,HFl (Frémy).

Pour obtenir le fluorhydrate de fluorure de potassium à l'état de pureté, on sature l'acide impur du commerce avec du carbonate de potasse; il se forme ainsi du fluorure neutre de potassium et du fluosilicate insoluble ; on ajoute à la dissolution de ce sel ainsi obtenue, autant d'acide que l'on en avait primitivement employé. Il se dépose du fluosilicate de potasse gélatineux; on filtre dans un entonnoir en platine et, par évaporation de la liqueur, le fluorhydrate de fluorure de potassium se dépose en beaux cristaux cubiques. On purifie ce sel par de nouvelles cristallisations, on le dessèche avec du papier à filtre, puis dans le vide sec et enfin à l'étuve.

La décomposition du fluorhydrate de fluorure de potassium s'effectue dans un vase en platine, et l'on recueille l'acide dans un récipient également en platine, entouré d'un mélange réfrigérant.

432. **Propriétés.** — L'acide fluorhydrique anhydre est un liquide incolore, limpide, mobile, dont la densité à 12°,8 est 0,988. Il est très volatil, car il bout à 19°,4 (Gore), et ne se congèle à aucune température. Il répand d'épaisses fumées à l'air, en se combinant avec la vapeur d'eau ; la chaleur dégagée, quand on le mêle à l'eau, va jusqu'à produire l'ébullition.

On ne doit le manier qu'avec la plus grande précaution; il produit sur la peau des ampoules qui se remplissent de pus et qui deviennent pendant plusieurs jours la source de douleurs très intenses. Sa vapeur est tout aussi dangereuse, et encore plus, si elle s'introduit dans les organes de la respiration. Étendu de beaucoup d'eau, il cesse d'être fumant et devient d'un maniement facile; il est même sans action sur la peau.

Lorsqu'on distille cette dissolution, le point d'ébullition s'élève jusqu'à 120°; l'acide qui passe alors dans le récipient est, d'après Bineau, un hydrate $HFl + 2H^2O^2$ dont la densité est 1,15.

Il est sans action sur les métalloïdes, excepté le bore et le silicium qui n'ont pas été calcinés et sur les métaux précieux, or, platine, argent; mais il attaque tous les autres. Il a la propriété caractéristique d'attaquer et même de dissoudre la silice, avec laquelle il peut former du fluorure de silicium et de l'eau :

$$4HFl + Si^2O^4 = Si^2Fl^4 + 2H^2O^2.$$

Toutefois, il faut remarquer que cette propriété n'appartient pas à l'acide anhydre. Les recherches de Louyet, confirmées plus récemment par celles de Gore, établissent en effet que l'acide fluorhydrique bien exempt d'eau peut rester en contact avec le verre pendant plusieurs semaines sans l'attaquer.

433. **Application à la gravure sur verre.** — On utilise cette propriété pour graver sur les verres, qui sont toujours composés de silicates. On fait fondre ensemble 5 parties de cire et 1 partie d'essence de térébenthine; on en coule sur le verre que l'on veut graver une couche de 1/2 millimètre d'épaisseur environ. Cette couche solidifiée et refroidie, on grave avec un stylet le dessin que l'on veut avoir, en mettant le verre à nu sous l'extrémité de la pointe. On expose alors le verre à la vapeur d'acide fluorhydrique. A cet effet, on met dans une caisse de plomb du spath fluor pulvérisé et de l'acide sulfurique concentré, et, après l'avoir recouverte du verre à graver, on chauffe doucement la caisse; la vapeur se dégage, l'opération est terminée quelques minutes après. On retire le verre, on le chauffe doucement et on enlève le vernis fondu en le frottant avec un linge fin.

On obtient de cette manière des traits opaques et très visibles; les traits seraient plus transparents si, au lieu d'exposer le verre à l'action des vapeurs, on le couvrait un instant d'acide fluorhydrique étendu de 5 ou 6 volumes d'eau. Dans ce cas, il vaut mieux recouvrir le verre de vernis copal que de cire.

Les chimistes se servent également de l'acide fluorhydrique dans leurs analyses; il sert à dissoudre l'acide silicique et l'acide titanique. Mélangé à l'acide azotique, il constitue une espèce d'eau régale sans action sur le platine, mais qui dissout le silicium cristallisé (606).

434. **Composition.** — On n'a pas déterminé directement la composition en volume de l'acide fluorhydrique, le fluor n'ayant pas encore été isolé; cependant, M. Gore a observé qu'en décomposant du fluorure d'argent bien sec par de l'hydrogène, dans un vase de platine, sur le mercure, il se formait un volume de gaz fluorhydrique double du volume de l'hydrogène employé. Or les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique renferment la moitié de leur volume d'hydrogène. On admet que, comme eux, l'acide fluorhydrique renferme aussi la moitié de son volume de fluor.

Pour obtenir la composition en poids de cet acide, il faut remarquer

que la chaux et l'acide fluorhydrique donnent, dans cette hypothèse, du fluorure de calcium et de l'eau, en réagissant l'un sur l'autre :

$$CaO + HFl = CaFl + HO$$

Par conséquent, la quantité de fluor Fl qui s'unit à 1 gramme d'hydrogène se combine avec la quantité de calcium Ca qui s'unit à 8 grammes d'oxygène pour former de la chaux. L'analyse de la chaux que l'on fait comme celle de la potasse (470) montre que cette quantité Ca est égale à 20. Pour déterminer la quantité Fl, on traite un poids p de spath fluor par l'acide sulfurique en excès, et on évapore dans une capsule de platine : on obtient un poids P de sulfate de chaux contenant un poids π de calcium; la différence $p - \pi$ sera la quantité de fluor combiné à ce calcium. La proportion suivante donnera le poids Fl cherché :

$$\frac{F}{20} = \frac{p - \pi}{\pi};$$

d'où Fl = 19,5.

On déduit de là que l'acide fluorhydrique contient 19,5 de fluor pour 1 d'hydrogène ; sa composition en centièmes, déduite de ces nombres, est :

Fluor.	95,1
Hydrogène.	4,9
	100,0

La composition du sulfate de chaux s'obtient en déterminant l'augmentation de poids éprouvée par la chaux quand on la transforme en sulfate de chaux. On trouve ainsi que 28 parties de chaux se combinent à 40 d'acide sulfurique ; 68 parties de sulfate de chaux contiennent donc 20 parties de calcium.

CHAPITRE XII

CHLORURES ET CHLOROXYDES DES MÉTALLOIDES

CHLORURE D'AZOTE

$AzCl^3$.

Ce composé, très explosif, est le résultat de l'action de la dissolution de chlore sur les sels ammoniacaux. Il fut découvert par Dulong, en 1812.

455. **Préparation.** — Pour préparer ce corps sans danger, on introduit une dissolution saturée de sel marin dans un entonnoir dont l'extrémité plonge dans une capsule qui contient du mercure, on verse avec précaution une solution de chlorhydrate d'ammoniaque (1 partie de sel pour 9 à 10 d'eau), de manière à ce qu'elle reste au-dessus du sel marin et l'on y fait arriver lentement un courant de chlore. Il se forme bientôt des gouttelettes huileuses de chlorure d'azote qui, tombant au fond de l'entonnoir, se trouvent entourées de sel marin et préservées de l'action décomposante de l'acide chlorhydrique formé dans la liqueur. Pour retirer le chlorure d'azote, on enlève l'entonnoir en fermant son extrémité avec le doigt, et on fait tomber le chlorure d'azote dans une capsule de verre extrêmement mince qu'on a soufflée soi-même à la lampe. On évite ainsi tous les accidents qui peuvent provenir de l'explosion souvent terrible que produit ce corps, sous des influences diverses et parfois imprévues, quand il se décompose dans des vases résistants.

La dissolution d'acide hypochloreux en agissant sur le chlorhydrate d'ammoniaque produit très facilement du chlorure d'azote. Un excès d'acide hypochloreux lui donne de la stabilité.

Les formules de ces réactions sont les suivantes :

$$AzH^3,HCl + 6Cl = 4HCl + AzCl^3.$$
$$AzH^3,HCl + 4ClO = AzCl^3 + 4HO + 2Cl.$$

436. **Propriétés.** — Liquide oléagineux, jaune, volatil, dont l'odeur particulière est analogue à celle du chlore, il irrite vivement les yeux. Sa densité est 1,653. On ne l'a pas solidifié, mais on a pu le distiller en vase clos à 71°. Vers 100°, il détone avec une violence extrême et brise les vases qui le contiennent, même lorsqu'ils sont ouverts[1].

L'explosion du chlorure d'azote est toujours accompagnée d'un vif dégagement de chaleur et de lumière. D'après les recherches de H. Deville et de M. Hautefeuille, un équivalent de chlorure d'azote dégage 38 calories environ en se décomposant.

Il est peu soluble dans l'eau pure, le sulfure de carbone le dissout en grande quantité sans l'altérer.

Le chlorure d'azote fait explosion en présence d'un grand nombre de corps, qu'il est important de connaître. Ce sont particulièrement le phosphore, le phosphure de calcium, l'hydrogène phosphoré, le sélénium, l'arsenic, le bioxyde d'azote, la potasse caustique, l'ammoniaque concentrée, la plupart des huiles, l'essence de térébenthine, le caoutchouc et plusieurs composés stéariques[2].

On peut mettre en évidence la faculté que possède l'essence de térébenthine de décomposer instantanément le chlorure, sans courir aucun danger, en opérant de la manière suivante :

On recouvre d'essence de térébenthine une solution concentrée de sel ammoniac, que l'on fait traverser par le courant d'une pile puissante (10 éléments de Bunsen). Au pôle positif, où se dégage le chlore, il se forme du chlorure d'azote entraîné en gouttelettes par le courant de gaz qui accompagne leur formation à la surface du liquide; ces gouttelettes se décomposent dès qu'elles touchent l'essence, en produisant de petites explosions.

Les dissolutions étendues de potasse, de soude, d'ammoniaque,

[1] D'après M. Abel, le chlorure d'azote détone dans un verre de montre sans le briser, lorsqu'il n'est séparé de l'air par aucun corps, mais s'il est recouvert d'une mince couche d'eau, le verre de montre et le corps qui le supporte sont brisés avec une extrême violence. Nous reviendrons sur ces phénomènes à propos de la poudre.

[2] Plusieurs liquides qui font explosion avec le chlorure d'azote, perdent cette propriété quand ils contiennent du chlore; le chlore donne, en effet, beaucoup de stabilité à ce corps.

le soufre, le charbon, le sulfure de carbone, la plupart des métaux, beaucoup de sulfures métalliques, les acides concentrés, l'azotate d'argent, le sel marin, l'alcool, l'éther, le camphre, les résines, la cire, le blanc de baleine, etc., ne font pas détoner le chlorure d'azote.

Il nous reste maintenant à indiquer ses réactions principales. Abandonné au contact de l'eau dans un flacon bouché, il se décompose lentement en acide chlorhydrique et acide azoteux, que l'eau transforme en acide azotique et bioxyde d'azote. L'acide chlorhydrique concentré le décompose en donnant du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlore, c'est la réaction inverse de celle que l'on utilise dans la préparation du chlorure d'azote

$$AzCl^3 + 4HCl = AzH^3,HCl + 6Cl.$$

L'ammoniaque en dissolution étendue le transforme en chlorhydrate d'ammoniaque avec dégagement d'azote

$$4AzH^3 + AzCl^3 = 3(AzH^3,HCl) + 2Az.$$

Avec l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène arsenié, il donne de l'acide chlorhydrique, un dépôt de soufre ou d'arsenic, et il se dégage de l'azote. Il donne un précipité de chlorure d'argent avec l'azotate d'argent.

457. **Composition.** — Dulong représentait sa composition par la formule $AzCl^3$, mais sans avoir pu la déterminer d'une manière directe. Il dut renoncer à s'occuper de ce corps, dont les vapeurs avaient déjà gravement compromis sa vue, à la suite d'une explosion qui lui mutila les doigts. Plus tard, Davy ne fut pas plus heureux, il fut grièvement blessé à l'œil en étudiant ce composé dangereux. Ce n'est qu'en 1869 que H. Sainte-Claire Deville et M. Hautefeuille ont vérifié la formule assignée à ce corps par Dulong, en déterminant la quantité de chlore et d'ammoniaque qui prennent naissance dans la réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur le chlorure d'azote.

EAU RÉGALE — OXYCHLORURES D'AZOTE

458. **Eau régale.** — L'acide azotique et l'acide chlorhydrique sont sans action sur l'or, mais leur mélange dissout facilement ce métal.

De là, le nom d'eau régale donné à ce mélange par les anciens chimistes, qui considéraient l'or comme le roi des métaux.

En condensant dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant les vapeurs colorées en rouge qui se dégagent de l'eau régale chauffée, M. Baudrimont obtint un liquide rouge très volatil, qu'il reconnut pour un composé chloré et oxygéné de l'azote. D'après Gay-Lussac, c'était un mélange de deux combinaisons du chlore et du bioxyde d'azote AzO^2Cl et AzO^2Cl^2, que l'on peut, d'ailleurs, obtenir par l'action directe du chlore sur le bioxyde d'azote à une basse température.

L'eau régale, au contact de l'or et du platine, fournit à chaud les mêmes composés, plus du chlore qui s'unit au métal et de l'eau.

Il ne serait pas impossible qu'à une basse température, l'action réciproque des deux acides donnât naissance au composé AzO^2Cl^3, peu stable, qui se décomposerait en chlore et dans les deux produits dont nous venons de signaler l'existence. On aurait donc :

$$AzO^5,HO + 3HCl = AzO^2Cl^3 + 4HO.$$

On n'a pas isolé jusqu'ici le composé AzO^2Cl^3 correspondant à l'acide azotique, mais on connaît son correspondant dans la série du brome AzO^2Br^3.

439. **Acide chlorazoteux** (AzO^2Cl. — $AzOCl$.) — C'est un gaz rougeâtre, qui se liquéfie à — 5° en un liquide rouge dont l'odeur rappelle celle de l'eau régale; il est très soluble dans l'eau et donne une solution fortement colorée, d'où on peut le dégager en y ajoutant du chlorure de calcium desséché qui s'empare de l'eau. Mis en présence des oxydes, il se transforme en chlorure et en azotite.

Il forme avec l'acide sulfurique une combinaison cristallisée, volatile, facilement décomposable par l'eau.

440. **Acide hypochlorazotique** (AzO^2Cl^2. — $AzOCl^2$.) — C'est un iquide rouge, fumant, bouillant à — 7°, dont la vapeur est jaune citron; les alcalis le décomposent en donnant un mélange de chlorure, d'azotate et d'azotite. C'est le produit qui se dégage de l'eau régale faiblement chauffée; l'acide chlorazoteux, qui paraît résulter de la décomposition de ce corps, ne se produit surtout qu'à la fin de l'opération, quand la température s'élève.

441. **Acide chlorazotique** (AzO^4Cl. — AzO^2Cl — D'après R. Müller, l'acide chlorazotique prendrait naissance en même temps que l'acide

chlorazoteux dans la réaction de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acide hypoazotique refroidi à — 22°

$$4AzO^4 + 3HCl = 2AzO^2Cl + AzO^4Cl + AzO^5,3HO.$$

On obtient encore le même produit en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore (452) sur les azotates de plomb et d'argent, ou l'acide chlorhydrosulfurique S^2O^5Cl,HO sur l'azotate de soude.

C'est un liquide peu coloré qui bout à + 5°, dont la densité est 1,52; l'eau le décompose en acide chlorhydrique et azotique. Il forme avec les chlorures liquides d'étain et de titane, les sesquichlorures de fer et d'aluminium des composés cristallisés volatils et facilement décomposables par l'eau. Les composés d'étain et d'aluminium ont pour formule :

$$SnCl^2 + AzO^4Cl. \qquad Al^2Cl^3 + AzO^4Cl.$$

En faisant agir l'acide chlorazotique sur l'azotate d'argent bien sec, chauffé à une température de 60 à 70°, on obtient du chlorure d'argent, et de l'acide azotique anhydre (Odet et Vignon.)

$$AzO^4Cl + AgO,AzO^5 = AgCl + 2AzO^5.$$

C'est d'ailleurs un cas particulier d'un mode général de préparation des acides monobasiques anhydres découvert par Gerhardt et qui est fondé sur l'action réciproque des sels de cet acide sur le chlorure dérivé de l'acide anhydre par la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'oxygène. Ainsi l'acide acétique anhydre s'obtient facilement par l'action du chlorure d'acétyle (450) sur l'acétate de soude

$$C^4H^3O^2Cl + NaO,\ C^4H^3O^3 = NaCl + 2(C^4H^3O^3).$$

OXYBROMURES D'AZOTE

442. Le brome agit sur l'ammoniaque comme le chlore ; il se forme de l'azote et du bromhydrate d'ammoniaque. Mais l'action du brome sur les sels ammoniacaux ne donne pas de bromure d'azote correspondant au chlorure.

443. On connaît trois oxybromures d'azote :

L'acide bromoazoteux.	AzO^2Br ($AzOBr$)
,, bromohypoazotique	AzO^2Br^2 ($AzOBr^2$)

et un composé AzO^2Br^3 ($Az\Theta Br^3$) qui n'a pas son correspondant dans la série des oxychlorures d'azote.

Ils peuvent prendre naissance dans la combinaison directe du brome et du bioxyde d'azote.

L'acide bromoazoteux se forme par l'action du brome sur l'acide hypoazotique refroidi. Il bout à — 2°. La chaleur le décompose en bioxyde d'azote et acide bromohypoazotique qui bout à 46°.

IODURE D'AZOTE

444. **Préparation.** — On obtient ce corps en mettant quelques cristaux d'iode dans l'ammoniaque du commerce. On triture l'iode pendant quelques instants avec une baguette de verre ; il se transforme peu à peu en une poudre noire amorphe, que l'on recueille sur un filtre. On la divise, pendant qu'elle est humide, en petites quantités qu'on fait sécher sur du papier à filtrer ; le moindre choc la fait alors détoner avec une extrême violence ; il suffit en effet de toucher l'iodure d'azote sec avec une barbe de plume, pour en provoquer l'explosion ; il répand alors d'abondantes vapeurs d'iode ; il détone même parfois spontanément. D'après M. Bunsen, l'iodure d'azote aurait pour composition :

$$Az^2I^3H^3.$$

Suivant Bineau, sa composition serait représentée par la formule :

$$AzHI^2.$$

Il est difficile de décider entre ces formules ; ce qui peut être considéré comme démontré, c'est que ce corps renferme de l'hydrogène.

TRICHLORURE DE PHOSPHORE

$PhCl^3 = 66,5$. . . . . 4 vol.

445. **Préparation.** — On fait arriver un courant de chlore sec dans une cornue tubulée munie d'un récipient refroidi, dans laquelle on a mis du phosphore bien desséché (*fig.* 125). La combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière ; on chauffe, néanmoins, la cornue, surtout vers la fin, pour que la vapeur de phosphore soit toujours en excès par rapport au chlore ; il distille alors un liquide

qui se condense dans le récipient avec un peu de phosphore volatilisé. On cesse l'opération avant que tout le phosphore ait disparu dans la

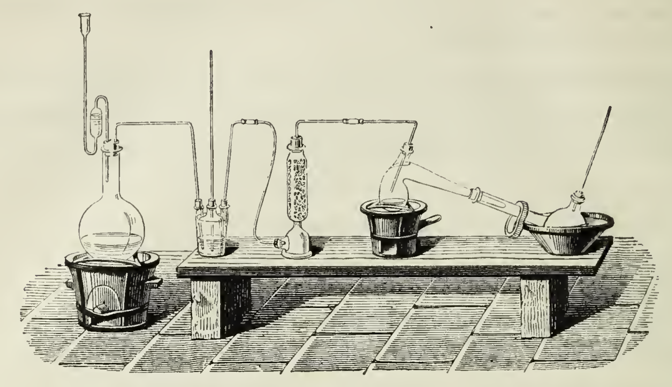


Fig. 123.

cornue ; il ne reste plus qu'à distiller de nouveau le chlorure obtenu.

446. **Propriétés.** — Liquide aussi limpide que l'eau, fumant à l'air, dont la densité est 1,45. Il bout à 78°, sa densité de vapeur est 4,742. Il est formé de 1 volume de vapeur de phosphore et de 6 volumes de chlore condensés en 4 volumes.

L'eau le décompose en donnant de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique, sans aucun autre produit. On utilise cette propriété pour la préparation de l'acide phosphoreux (222) :

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HCl.$$

PENTACHLORURE DE PHOSPHORE, $PhCl^5$.

447. **Préparation.** — M. Brodie obtient ce corps en prismes rhomboïdaux bien définis, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de trichlorure de phosphore dans le sulfure de carbone, et en évaporant le liquide. Mais ordinairement on fait passer un courant de chlore dans le trichlorure, qui se solidifie peu à peu, puis on distille dans un courant de chlore.

448. **Propriétés.** — On obtient ainsi une masse cristalline un peu jaunâtre, qui répand d'épaisses fumées à l'air et qui irrite vivement les yeux. Ce corps passe immédiatement de l'état solide à l'état de vapeur comme l'arsenic, mais comme celui-ci on peut le fondre sous pression. Sa densité de vapeur prise à 190° est égale à 4,99, et elle diminue

rapidement jusqu'à 290° où elle devient égale à 3,65 ; à partir de cette température elle est constante. (Cahours.) L'analogie de ce corps avec le pentachlorure d'antimoine, qui se décompose nettement en chlore et trichlorure d'antimoine avant même de distiller, l'ensemble de ces réactions qui conduit à le considérer comme une combinaison de trichorure de phosphore et de chlore ($PhCl^5 = PhCl^3,Cl^2$) à volumes égaux, font penser que, sous l'influence de la température relativement élevée à laquelle on prend sa densité de vapeur, il se dissocie en donnant un mélange de trichlorure, de chlore et de pentachlorure, jusqu'à la température de 290° où la décomposition est complète. Le nombre 3,65 obtenu pour la densité du pentachlorure à cette température, est, en effet, la moyenne des densités du chlore et du trichlorure. Il est clair qu'à partir de ce terme la densité observée ne doit plus varier[1]. Les réactions qui tendent à faire supposer que dans le pentachlorure, tout le chlore n'est pas engagé de la même manière dans la combinaison, et qu'il convient de le considérer, avec M. Cahours, comme résultant de l'union de $PhCl^3$ et de Cl^2, sont les suivantes.

Si l'on met le pentachlorure de phosphore au contact d'une quantité limitée d'eau, on peut le transformer en oxychlorure de phosphore (452). On représente la réaction par la formule

$$PhCl^5 + 2HO = 2HCl + PhCl^3O^2.$$

On peut également obtenir le composé correspondant $PhCl^3S^2$ par l'action de l'acide sulfhydrique sur le perchlorure de phosphore. (Sérullas.)

En présence du gaz ammoniac, le perchlorure de phosphore donne du chlorhydrate d'ammoniaque et une substance qui diffère du pentachlorure en ce que deux équivalents de chlore sont remplacés par un radical composé AzH^2

$$PhCl^5 + 4AzH^3 = 2(AzH^3,HCl) + PhCl^3(AzH^2)^2.$$

Le pentachlorure de phosphore cède très facilement deux équivalents de chlore à un grand nombre de corps simples, tels que le soufre, le sélénium, l'iode et un grand nombre de métaux.

449. **Action de l'eau.** — Nous avons dit que l'eau en quantité

[1] H. Deville a fait observer que la vapeur de pentachlorure, presque incolore à un basse température, prend de plus en plus la teinte du chlore, à mesure que la tem pérature s'élève. Cette observation est évidemment à l'appui de ce qui vient d'être dit.

limitée transformait le pentachlorure en oxychlorure ; un excès d'eau le décomposerait totalement en donnant de l'acide phosphorique ordinaire et de l'acide chlorhydrique

$$PhCl^5 + 8HO = PhO^5,3HO + 5HCl.$$

450. **Action du perchlorure de phosphore sur les acides et les sels.** — Cette action est remarquable :

1° Lorsque le pentachlorure agit sur un acide monobasique ou sur le sel de cet acide en excès, il se produit de l'oxychlorure de phosphore, un chlorure métallique et un chloroxyde qui ne diffère de l'acide anhydre que par la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'oxygène.

C'est particulièrement avec les acides monobasiques de la chimie organique que cette réaction est nette ; nous l'appliquerons par exemple à l'acide acétique

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{2(C^4H^3O^3,HO)} + PhCl^5 = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhCl^3O^2} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^4H^3O^2Cl} + HCl.$$

D'après Hugo Schiff, l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide azotique monohydraté serait la même

$$AzO^5,HO + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + AzO^4Cl + HCl.$$

2° Mais si l'on opère avec un acide bibasique, deux réactions peuvent se produire suivant la proportion des matières en présence. Nous les indiquerons en prenant comme exemple particulier l'acide sulfurique

$$S^2O^6,2HO.$$

L'acide étant en excès on a la relation suivante :

$$PhCl^5 + S^2O^6,2HO = PhCl^3O^2 + S^2O^5Cl,HO + HCl.$$

Le perchlorure étant au contraire en excès, on a :

$$2PhCl^5 + S^2O^6,2HO = 2(PhCl^3O^2) + S^2O^4Cl^2 + 2HCl.$$

On voit donc que les acides bibasiques peuvent donner deux chlorures dont le plus chloré peut encore être considéré comme dérivant de

l'acide anhydre par la substitution de deux équivalents de chlore à deux équivalents d'oxygène; dans le premier chlorure il existe encore un équivalent d'eau, et un seul équivalent d'oxygène de l'acide anhydre est remplacé par un équivalent de chlore.

Nous reviendrons bientôt sur ces deux acides chlorosulfuriques.

451. **Combinaisons du chlorure de phosphore avec les chlorures.** — Le pentachlorure de phosphore forme des chlorures doubles volatils avec un grand nombre de chlorures, et en particulier avec les chlorures d'étain $PhCl^5,SnCl^2$, d'aluminium et de fer $PhCl^5,Al^2Cl^3$ et $PhCl^5,Fe^2Cl^3$ qui sont bien cristallisés.

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE
$PhCl^3O^2$. — $PhCl^3\Theta$.

452. L'oxychlorure de phosphore a été découvert par M. Wurtz. Nous avons vu (448) qu'il prenait naissance au contact du pentachlorure de phosphore et d'une petite quantité d'eau.

On prépare ordinairement ce corps en chauffant un mélange de perchlorure de phosphore et d'acide borique hydraté. Il se produit un vif dégagement d'acide chlorhydrique, et vers 110° il distille un liquide fumant, incolore, dont la densité est 1,7, que l'eau décompose en donnant naissance à de l'acide phosphorique ordinaire et à de l'acide chlorhydrique. Voici la formule de sa préparation :

$$2(BoO^3,3HO) + 3(PhCl^5) = 2BoO^3 + 3PhO^2Cl^3 + 6HCl$$

L'acide borique sert donc à fournir l'eau nécessaire à la réaction.

L'oxychlorure de phosphore prend encore naissance, comme nous l'avons vu, dans l'action du perchlorure de phosphore sur les acides monohydratés (450), et il peut servir comme lui à la préparation des chloroxydes correspondant aux acides anhydres, en agissant sur les sels de ces acides. C'est même la meilleure manière de préparer ces corps (Gerhardt.)

$$\underset{\text{Acétate de soude.}}{3(NaO,C^4H^3O^3)} + PhO^2Cl^3 = 3NaO,PhO^5 + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{3(C^4H^3O^2Cl)}.$$

SULFOCHLORURE DE PHOSPHORE

453. On l'obtient, comme nous l'avons vu, en décomposant le pentachlorure de phosphore par l'acide sulfhydrique ou par le sulfure d'antimoine :

$$2SbS^3 + 3PhCl^5 = 2SbCl^3 + 3PhCl^3S^2.$$

C'est un liquide incolore, d'une densité égale à 1,63, bouillant à 128°. L'eau le décompose difficilement, mais la soude caustique le transforme à l'ébullition en chlorure et en sulfoxyphosphate de soude. (Wurtz.)

BROMURES ET OXYBROMURE DE PHOSPHORE

454. On connaît deux bromures de phosphore, correspondant par leur composition aux deux chlorures que nous venons d'étudier.

Le tribromure $PhBr^3$ est un liquide incolore bouillant à 175°;

Le pentabromure $PhBr^5$ est un solide jaune citron; la chaleur le décompose en tribromure et vapeur de brome.

Ces deux corps se décomposent par l'eau en donnant, le premier de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique, le second de l'acide phosphorique et de l'acide bromhydrique:

$$PhBr^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HBr.$$
$$PhBr^5 + 8HO = PhO^5,3HO + 5HBr.$$

L'action ménagée de l'eau sur le pentabromure fournit un oxybromure solide $PhBr^3O^2$.

On obtient les deux bromures de phosphore en faisant agir le brome, en proportion convenable, sur le phosphore dissous dans le sulfure de carbone.

IODURES DE PHOSPHORE

455. Lorsqu'on fait réagir l'iode sur le phosphore, les deux corps étant dissous tous deux dans le sulfure de carbone, on obtient, suivant les proportions des corps réagissants, deux iodures de phosphore

un biiodure. . . . . PhI^2
un triiodure . . . . PhI^3.

La réaction s'effectue dans une cornue tubulée; lorsqu'elle est terminée, on chauffe la cornue au bain-marie, dans un courant d'acide carbonique, de façon à chasser le sulfure de carbone, et le composé formé se dépose.

Le biiodure s'obtient ainsi en cristaux prismatiques d'un rouge orangé; il fond à 110°.

Lorsqu'on cherche à vaporiser ce composé, dans un gaz inerte, à la pression atmosphérique, il se décompose en grande partie et donne des vapeurs d'iode et un dépôt de phosphore rouge. Cependant, en opérant à la température de 265° et sous basse pression (59^{mm} de mercure), M. Troost a pu prendre sa densité de vapeur. Le nombre 20,2 ainsi obtenu, montre que la formule Ph^2I^4 correspond à 4 volumes. La densité théorique est 19,7.

Le triodure PhI^3 est en lamelles hexagonales rouges, fondant à 55°. Comme le précédent, il se décompose lorsqu'on le chauffe dans un gaz inerte, en phosphore rouge et vapeur d'iode. Sa densité de vapeur déterminée à 270°, sous basse pression, dans une atmosphère d'azote, est de 14,32 — 14,61 (Troost). La densité calculée 14,29 correspond à 4 volumes.

Les deux iodures de phosphore prennent feu quand on les chauffe à l'air libre. Tous deux sont décomposables par l'eau, avec formation d'acide iodhydrique. Mais tandis que, avec le triodure, il ne se forme que de l'acide phosphoreux (423), la réaction est plus complexe avec le biiodure; il se produit de l'acide hypophosphoreux, de l'acide phosphoreux, de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré et un dépôt de phosphore rouge. La formation de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré peut être formulée ainsi

$$6PhI^2 + 15H^2O^2 = 5(PhO^3,3HO) + 11HI + PhH^4I$$

mais cette relation ne représente qu'une des phases de la réaction.

Le biiodure de phosphore est fréquemment employé en chimie organique.

CHLORURE, BROMURE ET IODURES D'ARSENIC

456. **Chlorure.** — On ne connaît qu'un seul chlorure d'arsenic $AsCl^3$, correspondant par sa composition à l'acide arsénieux.

On le prépare comme le protochlorure de phosphore, par la combi-

naison directe du chlore et de l'arsenic. Il se forme également lorsqu'on distille avec de l'acide sulfurique un mélange d'acide arsénieux et de sel marin fondu

$$2AsO^3 + 6\,NaCl + 3(S^2O^6, H^2O^2) = 3(2NaO, S^2O^6) + 2AsCl^3 + 3H^2O^2,$$

l'eau est retenue par un excès d'acide sulfurique employé. — Liquide limpide, dense, fumant à l'air, vénéneux. Il entre en ébullition à 132°, se décompose en présence de l'eau en acide chlorhydrique et acide arsénieux :

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl,$$

Cependant en présence d'une petite quantité d'eau, il se produit un oxychlorure hydraté solide

$$AsO^2Cl + H^2O^2.$$

L'action du gaz chlorhydrique sur l'acide arsénieux sec donne l'oxychlorure anhydre

$$AsO^2Cl.$$

457. **Bromure.** — Le tribromure $AsBr^3$ s'obtient quand on fait agir le brome sur l'arsenic en présence du sulfure de carbone, de façon à modérer la réaction. C'est un corps solide, incolore, fondant vers 20° et bouillant à 220°.

458. **Iodures.** — On obtient un triiodure d'arsenic AsI^3 en faisant réagir l'arsenic en poudre et l'iode dissous dans le sulfure de carbone. Il brûle à l'air ou mieux dans l'oxygène avec une belle flamme violette. Sa solution aqueuse le fournit de nouveau par évaporation du dissolvant. On peut l'obtenir par voie humide en ajoutant de l'iodure de potassium à une solution chlorhydrique chaude d'acide arsénieux et il se dépose sous la forme d'une poudre cristalline jaune rouge, ou en tables hexagonales d'un rouge foncé.

MM. E. Bamberger et J. Philipp ont obtenu un biiodure AsI^2 en chauffant le triiodure en solution sulfocarbonique à 150° avec de l'arsenic en poudre. Il se présente en cristaux prismatiques d'un rouge cerise foncé, très oxydables à l'air.

CHLORURES DE SOUFRE

Nous avons dit que le chlore et le soufre s'unissaient directement à la température ordinaire, en dégageant de la chaleur. Il n'y a qu'un seul chlorure de soufre dont l'existence soit bien démontrée, c'est le sous-chlorure S^4Cl^2. La propriété qu'il a de dissoudre facilement le soufre, le fait employer, avec le sulfure de carbone, dans la vulcanisation du caoutchouc.

SOUS-CHLORURE.

$S^4Cl^2 = 135$. . . . . 4 vo.

$S^2Cl^2 = 135$.

459. **Préparation.** — On fait arriver un courant de chlore bien desséché au fond d'une éprouvette à pied contenant de la fleur de

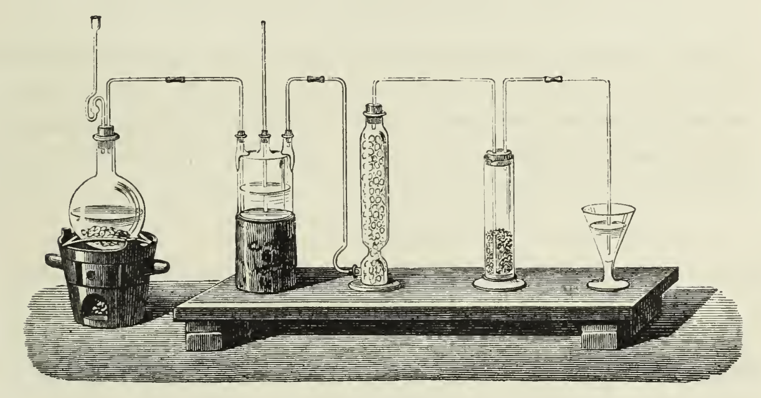


Fig. 124.

soufre; la combinaison s'effectue peu à peu, et l'on voit un liquide jaunâtre mouiller le soufre (*fig.* 124). L'excès de chlore est absorbé par une dissolution alcaline. On arrête l'opération avant que tout le soufre ait disparu, et l'on distille.

460. **Propriétés.** — Liquide jaune rougeâtre, d'une odeur désagréable et suffocante, fumant à l'air. Il bout à 138°, sa densité à l'état liquide est 1,687, celle de sa vapeur est 4,668; elle est donc formée de 1 volume de chlore et 1 volume de vapeur de soufre condensés en

1 volume; il dissout facilement le soufre, le sélénium et le phosphore. Mis au contact de l'eau, il s'y décompose en acide chlorhydrique et en composés oxygénés du soufre, qui finissent par se résoudre en acide sulfureux et en soufre. Il attaque la plupart des métaux avec violence.

461. **Action du chlore.** — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans le sous-chlorure, le chlore est rapidement absorbé, le liquide augmente de volume et prend une couleur rouge foncé. La quantité de chlore absorbé dépend de la température à laquelle la réaction s'effectue, et le produit obtenu n'a pas de température fixe d'ébullition.

Le sous-chlorure saturé de chlore à $+10^0$ présente une composition voisine de S^2Cl^2. La densité de ce liquide est 1,62, il ne se solidifie pas à -30^0. Il bout à 64^0, mais pendant l'ébullition il se détruit partiellement. La lumière le décompose en dégageant du chlore.

L'eau le décompose principalement en acide chlorhydrique et acide hyposulfureux qui se transforme lui-même en acide sulfureux et en soufre

$$S^2Cl^2 + 3H^2O^2 = 2S^2O^2,HO + 4HCl = S^2 + S^2O^4 + 4HCl + H^2O^2.$$

Lorsqu'on sature complètement de chlore, à une basse température (-22^0), le protochlorure de soufre, on obtient un liquide dont la composition est exprimée par la formule S^2Cl^4; H. Rose a obtenu des combinaisons cristallisées de ce corps avec les chlorures d'étain et d'antimoine en faisant agir le chlore sec sur les sulfures de ces métaux

$$Sn^2Cl^4, 2S^2Cl^4$$
$$2SbCl^5, 3S^2Cl^4.$$

Les chlorures S^2Cl^2 et S^2Cl^4 se décomposent par la chaleur et ne peuvent être distillés; il y a plus : en étudiant les tensions du chlore dégagé par le chlorure de soufre saturé de chlore, M. Isambert a constaté que ces tensions variaient à une même température, avec la quantité de chlore que renferme le chlorure de soufre. On n'a donc pas affaire à des composés définis, mais à une dissolution de chlore dans le sous-chlorure.

COMPOSÉS CHLORÉS ET OXYGÉNÉS DU SOUFRE

462. **Acide chlorosulfureux** (chlorure de thionyle) $S^2O^2Cl^2$ ($SOCl^2$). —

On l'obtient dans l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide sulfureux sec ou dans celle de l'oxychlorure de phosphore sur les suliftes anhydres. (Hugo-Schiff.)

$$S^2O^4 + PhCl^5 = S^2O^2Cl^2 + PhO^2Cl^3.$$
$$3(2CaO,S^2O^4), + 2PhCl^3O^2 = 2(3CaO,PhO^5) + 3(S^2O^2Cl^2).$$

Enfin nous avons dit que M. Wurtz avait reproduit ce chlorure par la combinaison directe de l'acide hypochloreux et du soufre (372).

C'est un liquide incolore, très réfringent, d'une odeur irritante dont la densité est égale à 1,675 qui bout à 78°, ce qui permet de le séparer assez facilement du sous-chlorure de soufre (bouillant à 138°) ou de l'oxychlorure qui bout à 110°.

Versé dans l'eau, il tombe d'abord au fond, puis se décompose rapidement en acide sulfureux et acide chlorhydrique.

$$S^2O^2Cl^2 + H^2O^2 = S^2O^4 + 2HCl.$$

465. **Acide chlorosulfurique** (chlorure de sulfuryle) $S^2O^4Cl^2$ (SO^2Cl^2). — C'est le produit découvert par Regnault dans l'action du chlore et de l'acide sulfureux secs (365). On le prépare plus facilement en faisant réagir les deux gaz en présence du charbon ou de l'acide acétique (Melsens). On obtient plus facilement le chlorure de sulfuryle en chauffant en tube scellé à 170°-180°, l'acide chlorhydro-sulfurique :

$$2(S^2O^5Cl,HO) = S^2O^6,H^2O^2 + S^2O^4Cl^2.$$

On sépare aisément le chlorure de l'acide sulfurique par distillation (Behrend).

C'est un liquide incolore très mobile, d'une odeur piquante et suffocante, dont la densité est 1,659 à 20°, et qui bout à 69°,9. La densité de vapeur de ce corps est 4,665; elle résulte de l'union de 1 volume de chlore et de 1 volume d'acide sulfureux condensés en 1 volume. La densité 4,665 est égale en effet à la somme des densités du chlore (2,44) et de l'acide sulfureux (2,22).

En présence de l'eau, il se transforme en acide sulfurique et en acide chlorhydrique qui se dissolvent dans l'excès d'eau :

$$S^2O^4Cl^2 + H^2O^2 = S^2O^6 + 2HCl.$$

Avec les bases, il donne des sulfates et des chlorures. On peut néan-

moins le distiller sans altération sur la baryte anhydre; mais si l'on chauffe cette base dans sa vapeur, la réaction que nous venons d'indiquer a lieu :

$$S^2O^4Cl^2 + 4BaO = 2BaO,S^2O^6 + 2BaCl.$$

Ce corps est sans action sur le mercure; aussi peut-on le distiller sur ce métal pour le séparer de l'excès de chlore qu'il peut contenir, quand on le prépare par l'action du chlore sur l'acide sulfureux.

464. **Acide chlorodisulfurique** (chlorure de pyrosulfuryle) S^2O^5Cl ($S^2O^5Cl^2$). — Obtenu par H. Rose en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre sur le chlorure de soufre, et par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le sel marin (Rosensthiel) ou sur le chlorure de carbone (Schützenberger).

Mais on l'obtient plus facilement en chauffant l'acide sulfurique anhydre avec le perchlorure de phosphore (Michaélis)

$$2S^2O^6 + PhCl^5 = 2S^2O^5Cl + PhCl^3O^2.$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 140°,5. La densité de vapeur déterminée à 200° est 3,73; elle correspond à 4 volumes (Ogier).

Il est décomposable par l'eau en acide sulfurique et acide chlorhydrique

$$S^2O^5Cl + HO = HCl + S^2O^6.$$

465. **Acide chlorhydrosulfurique** S^2O^5Cl,HO (SO^3HCl). — C'est le premier produit de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide sulfurique

$$S^2O^6,H^2O^2 + PhCl^5 = S^2O^5Cl,HO + PhO^2Cl^3 + HCl.$$

Mais on peut également l'obtenir en faisant réagir l'acide chlorhydrique sec sur l'acide sulfurique anhydre

$$S^2O^6 + HCl = S^2O^5Cl,HO.$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 145° et qui se décompose partiellement en acide sulfurique ordinaire et acide chlorosulfurique $S^2O^4Cl^2$. L'eau le décompose en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. Il pourrait être confondu avec le précédent tant par sa composition centésimale peu différente que pars on point d'ébullition; mais il s'en distingue par son action très violente sur l'eau. Il joue néanmoins le rôle d'acide et peut donner un sel de soude S^2O^5Cl,NaO qu'on obtient en le faisant réagir sur le sel marin.

Il décompose l'azotate de soude en donnant du bisulfate de soude et de l'acide chlorazotique

$$S^2O^5Cl,HO + AzO^5,NaO = NaO,HO,S^2O^6 + AzO^4Cl.$$

466. **Oxychlorure** S^2OCl^2. — Cet oxychlorure a été obtenu par M. Ogier, en chauffant à 250°, pendant quelques heures, en tube scellé, poids égaux de chlorure de soufre et de chlorure de sulfuryle

$$2S^4Cl^2 + 2S^2O^4Cl^2 = 4S^2OCl^2 + S^2O^4 + S^2.$$

C'est un liquide d'un rouge foncé dont la densité à 0° est 1,656. Il bout à 60°-61°, en subissant une décomposition partielle en acide sulfureux, chlore et chlorure de soufre. Sa densité de vapeur déterminée à 60°, sous la pression de 10^{cc} de mercure, est 3,9. La densité calculée 3,84 correspond à 4 volumes.

Au contact de l'eau il donne de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux, un dépôt de soufre et une notable proportion d'acides thioniques :

$$2(S^2OCl^2) + 2H^2O^2 = 4HCl + S^2O^6 + S^2,$$
$$8(S^2OCl^2) + 8H^2O^2 = 16HCl + 2S^2O^6 + 3S^2O^4 + 3S^2.$$

CHLORURES, BROMURES ET IODURES DE SÉLÉNIUM

467. On connaît deux chlorures de sélénium obtenus par Berzélius par l'action du chlore sur le sélénium.

Le protochlorure Se^4Cl^2 (Se^2Cl^2) est un liquide jaune foncé. Un excès de chlore le transforme en bichlorure Se^2Cl^4 ($SeCl^4$), corps solide blanc. Dans une atmosphère humide il se tranforme en un oxychlorure $Se^2O^2Cl^2$ ($SeOCl^2$), liquide incolore bouillant à 220°, et que l'on prépare plus commodément en faisant passer du bichlorure de sélénium, sur de l'acide sélénieux légèrement chauffé (Weber).

L'eau en excès décompose les deux chlorures de sélénium en donnant de l'acide sélénieux, de l'acide chlorhydrique, et, dans le cas du protochlorure, un dépôt de sélénium

$$2Se^4Cl^2 + 2H^2O^2 = Se^2O^4 + 6Se + 4HCl$$
$$Se^2Cl^4 + 2H^2O^2 = Se^2O^4 + 4HCl.$$

On connaît également deux bromures de sélénium Se^4Br^2 (Se^2Br^2) et Se^2Br^4 ($Se\,Br^4$) qui prennent naissance dans les mêmes circontances que les précédents, et deux iodures Se^4I^2 (Se^2I^2) et Se^2I^4 (SeI^4)

CHLORURES, BROMURES ET IODURES DE TELLURE

468. Le bichlorure de tellure Te^2Cl^4 ($\text{Ŧ}eCl^4$) se forme quand on fait passer un courant de chlore sur du tellure chauffé dans un tube de verre. C'est un corps solide blanc, cristallisé qui, distillé sur un excès de tellure, se transforme en un liquide noir, volatil, se solidifiant par refroidissement en une masse solide noire, amorphe, qui constitue le protochlorure Te^2Cl^2 ($\text{Ŧ}eCl^2$).

Les composés bromés et iodés correspondants ont été obtenus par Berzélius.

469. **Remarque.** — Nous avons vu en étudiant les chlorures de soufre que l'existence d'un sous-chlorure S^4Cl^2 pouvait seule être admise en toute certitude. Mais si l'existence des deux types S^2Cl^2 et S^2Cl^4 n'est pas démontrée pour le soufre, ils ont leurs représentants dans les composés du sélénium et du tellure. On aurait, en effet, en groupant les composés chlorés du soufre, du sélénium et du tellure

S^4Cl^2	Se^4Cl^2	
(S^2Cl^2)		Te^2Cl^2
(S^2Cl^4)	Se^2Cl^4	Te^2Cl^4.

470. **Relation de composition des chlorures et des oxydes.** — Nous avons dit que les chlorures de phosphore et le chlorure d'arsenic correspondaient aux acides du phosphore et à l'acide arsénieux ; on entend par là que, mis en présence d'une quantité d'eau suffisante, ils se transforment, sans dégagement et sans absorption de gaz, en acides phosphoreux, phosphorique ou arsénieux, et en acide chlorhydrique. Il résulte de ce fait une relation très simple entre la composition de ces chlorures et celle des composés oxygénés qui en dérivent par l'action de l'eau.

Supposons, en effet, qu'on détermine la composition du perchlorure de phosphore, on trouvera que 31 parties de phosphore y sont unies à 177,5 de chlore.

D'après ce qu'on sait sur la composition de l'acide chlorhydrique (393) et de l'eau (134), on voit que, dans la décomposition du chlorure de phosphore par l'eau, 1 volume de chlore a dû s'emparer de 1 volume d'hydrogène, tandis qu'un demi-volume d'oxygène a pris la place du chlore. Par conséquent, les poids 177,5 de chlore et x d'oxygène qui

s'unissent à un même poids 31 de phosphore doivent être entre eux dans le rapport des poids de un volume de chlore et d'un demi-volume d'oxygène, ou autrement, dans le rapport de la densité du chlore à la demi-densité de l'oxygène. On a donc la proportion :

$$\frac{x}{177,5} = \frac{0,5528 \text{ (demi-densité de l'oxygène)},}{2,44 \text{ (densité du chlore)};}$$

d'où l'on tire sensiblement $x = 40$.

L'acide phosphorique contient donc

Phosphore. . . .	31	et en centièmes :	Phosphore. . .	43,66
Oxygène.	40		Oxygène.. . .	56,34
	71			100,00

L'analyse de ces chlorures s'effectue avec facilité; il suffit d'en décomposer, par l'eau, un poids connu et de chercher la quantité de chlore qui est contenue dans la liqueur, en y ajoutant de l'azotate d'argent, afin de former du chlorure d'argent dont le poids permet de connaître celui du chlore (385). La différence entre le poids du chlorure et celui du chlore donne le poids du métalloïde. On comprend maintenant pourquoi les chimistes ont eu souvent recours à cette méthode pour fixer la composition des composés oxygénés. On l'a employée, en effet, non seulement pour les composés du phosphore et de l'arsenic, mais aussi pour ceux du bore et du silicium. La composition des oxydes métalliques, tels que la potasse, qui se transforment en chlorures correspondants sous l'action de i'acide chlorhydrique ($KO + HCl = KCl + HO$), peut se déduire de la même manière de l'analyse des chlorures.

La réciproque est également vraie et fournit d'importantes vérifications. Si l'on part de la composition de l'acide phosphorique déterminée par Schrœtter, en cherchant le poids d'oxygène que le phosphore absorbe pour se transformer en acide phosphorique (216), on en déduira facilement la composition du perchlorure de phosphore, puisqu'une même quantité de phosphore se trouve unie dans les deux composés à des quantités 40 d'oxygène et y de chlore qui sont données par la proportion :

$$\frac{y}{40} = \frac{2,44 \text{ (densité du chlore)},}{0,5528 \text{ (demi-densité de l'oxygène)};}$$

d'où l'on tire pour y une valeur sensiblement égale à $177,5 = 5 \times 35,5$.

CHAPITRE XIII

BORE ET SES COMPOSÉS

BORE

$Bo = 11$.

Le bore amorphe fut découvert, en 1808, par Gay-Lussac et Thenard, Les travaux remarquables de H. Sainte-Claire Deville et Wöhler sur le bore ont mis en évidence entre ce corps, le silicium et le charbon, des ressemblances de propriétés physiques tout à fait inattendues. On connaît en effet aujourd'hui le bore et le silicium à l'état cristallisé ou adamantin comme le carbone.

Cependant si l'ensemble des propriétés des composés du silicium et du carbone conduit à rapprocher ces deux corps simples, il n'en est pas de même du bore qui doit être étudié séparément.

471. **Préparation du bore amorphe.** — On projette dans un creuset de fonte bien rouge un mélange de 100 grammes d'acide borique fondu et pulvérisé et de 60 grammes de sodium coupé en morceaux. On recouvre le tout avec 50 grammes de sel marin fondu, et on laisse la réaction s'opérer. Quand la masse est fondue, on l'agite avec une tige de fer, et l'on coule la matière fluide dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Le borate de soude formé et le sel marin se dissolvent et laissent le bore sous forme d'une poudre verdâtre qu'on recueille sur un filtre; on le lave et on le sèche à une très douce chaleur d'abord, puis à froid quand la majeure partie de l'eau a disparu, afin d'éviter l'inflammation de ce corps. Il arrive en effet que les filtres exposés au soleil pendant l'été prennent feu spontanément lorsqu'ils sont secs.

472. **Préparation du bore adamantin.** — Le bore cristallisé ou adamantin s'obtient en chauffant dans un creuset de charbon 100 grammes d'acide borique fondu et concassé et 80 grammes d'aluminium[1]. Ce métal réduit l'acide borique à une haute température, et forme de l'alumine, qui se dissout dans l'acide borique et peut y cristalliser, et du bore dont la proportion augmente à mesure que celle du métal diminue ; aussi il arrive un moment où la proportion du bore est trop considérable pour qu'il soit dissous en entier par le métal restant, il se dépose alors en cristaux transparents. On a ainsi le bore adamantin.

On met le creuset de charbon dans un creuset de plombagine, en comblant l'intervalle avec de la brasque (charbon pulvérisé) ; on chauffe le tout dans un bon fourneau à vent avec du charbon de cornues (495), à la température la plus élevée possible et en maintenant celle-ci au maximum pendant cinq ou six heures ; on y arrive facilement avec ce charbon qui ne donne pas de cendres, puisque la grille du foyer ne peut s'obstruer. Le creuset refroidi, on brise avec un ciseau la couche supérieure, formée d'acide borique et d'alumine ; on trouve au fond le métal hérissé de cristaux. On le fait bouillir dans une dissolution de soude moyennement concentrée, qui dissout l'aluminium, l'acide borique et l'alumine adhérente ; on traite ensuite par l'acide chlorhydrique pour enlever le fer contenu dans les matières employées, et enfin par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique qui dissout le silicium sans toucher au bore.

473. **Propriétés physiques.** — Le bore amorphe est une poudre verdâtre qui ne présente rien de saillant au point de vue physique.

H. Sainte-Claire Deville et Wöhler ont obtenu deux espèces distinctes de cristaux de bore :

1° Des lames d'un éclat métallique au moins égal à celui du diamant, noires et opaques, transparentes seulement dans les portions les moins épaisses du cristal ; elles renferment

Carbone	2,4
Bore	97,6
	100,0

2° Des cristaux d'une limpidité et d'une transparence parfaites. Leur

[1] On ne peut se servir ni de creusets métalliques ni de creusets ordinaires dans cette préparation, car l'acide borique fondrait les creusets de terre les plus réfractaires, et l'aluminium s'unirait aux métaux peu fusibles qu'on essaierait d'employer. Le charbon est donc la seule substance qui puisse convenir dans cette préparation.

forme cristalline est un prisme droit à base carrée. Ils renferment toujours de l'aluminium et l'analyse faite sur un très bel échantillon a donné :

Carbone	4,2
Aluminium	6,7
Bore	89,1
	100,0

Ces cristaux sont parfois incolores, mais le plus souvent colorés en rouge grenat ou en jaune de miel. Leur réfrangibilité est très grande, leur dureté ne peut être comparée qu'à celle du diamant. Ils rayent le diamant et peuvent servir à le polir bien qu'ils soient moins durs que lui. La densité est 2,68 ; ils sont très réfractaires.

L'aluminium est, dans ces cristaux, en trop forte proportion pour qu'il n'y ait pas lieu de s'en préoccuper. Ou l'aluminium et le bore, comme le supposaient H. Sainte-Claire et Wöhler, sont capables de se remplacer isomorphiquement, ou bien l'on a affaire à une combinaison des deux corps. La nature de ces cristaux n'est donc pas encore bien nettement établie.

474. **Propriétés chimiques.** — Le bore cristallisé est très peu altérable ; le bore amorphe est facilement attaqué par la plupart des agents chimiques.

1° *Bore amorphe.* — Le bore amorphe brûle vivement dans l'oxygène, à une température peu élevée ; il décompose la vapeur d'eau au rouge en dégageant de l'hydrogène : il se transforme alors en acide borique. Il se comporte avec le soufre comme avec l'oxygène : il s'unit directement avec lui pour former un sulfure de bore correspondant à l'acide borique. Le même corps prend naissance quand on fait passer de l'acide sulfhydrique sur du bore amorphe chauffé ; il se dégage en outre de l'hydrogène. Le chlore, le brome, l'iode, l'attaquent vivement et donnent des chlorures, bromures et iodures correspondant à l'acide borique ; les acides chlorhydrique, bromhydrique, donnent les mêmes produits, avec dégagement d'hydrogène ; la décomposition de ces acides a lieu avec dégagement de chaleur et de lumière, à une température peu élevée.

Le bore réduit, comme le ferait un métal, les chlorures de mercure, de plomb et d'argent, ainsi que la galène (sulfure de plomb naturel) ; il se produit du chlorure de bore dans le premier cas, et du sulfure dans le second ; le métal est mis en liberté.

Mais la propriété saillante du bore amorphe réside dans la faculté qu'il a d'absorber l'azote libre, avec dégagement de chaleur et de lumière ; il se produit un azoture de bore (BoAz) blanc et infusible : l'expérience est plus brillante avec le bioxyde d'azote. Le bore au rouge sombre absorbe à la fois l'azote et l'oxygène de l'air, et donne un mélange d'acide borique et d'azoture de bore :

$$5Bo + 3AzO^2 = 2BoO^3 + 3BoAz.$$

C'est le seul corps connu qui jouisse de la propriété d'absorber à la fois les deux éléments de l'air.

2° *Bore cristallisé.* — L'oxygène ne l'attaque qu'à une température élevée, encore l'action n'est-elle que superficielle, parce que l'acide borique qui prend naissance protège le reste du bore contre une oxydation ultérieure. Toutefois, il est remarquable que le bore cristallisé gonfle comme le diamant au moment de sa combustion.

Le bore cristallisé brûle dans le chlore, à la température du rouge. Cette propriété le distingue du charbon que le chlore n'attaque sous aucun état, et permet facilement de le séparer de ce corps. Aucun acide ou mélange d'acides ne l'attaque ; on ne peut l'altérer qu'en le chauffant au rouge vif avec du bisulfate de potasse, avec du carbonate de soude ou de la soude hydratée. L'azotate de potasse fondu ne l'attaque même pas. Le bore cristallisé est donc, comme on le voit, le plus inaltérable des corps simples.

ACIDE BORIQUE

BoO^3.

C'est la seule combinaison oxygénée du bore connue.

475. **Préparation.** — On dissout 1 partie de borate de soude (borax) dans 2 parties 1/2 d'eau bouillante, et l'on verse dans la liqueur filtrée de l'acide chlorhydrique du commerce jusqu'au moment où la liqueur communique à un papier de tournesol la couleur rouge pelure d'oignon. Par refroidissement, l'acide borique se dépose sous forme de paillettes cristallines, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

On peut purifier avec avantage l'acide borique naturel ; il suffit de le faire cristalliser après avoir ajouté à sa dissolution un peu d'acide sulfurique pour saturer les bases qu'il contient.

476. **Propriétés physiques.** — L'acide borique ainsi obtenu cris-

tallise avec 3 équivalents d'eau $BoO^3,3HO$. Il se présente sous forme de paillettes cristallines incolores, transparentes et brillantes, d'une saveur faiblement acide, ou par évaporation lente, en prismes hexagonaux transparents, volumineux. Quand on le chauffe, il fond et se boursoufle en perdant 43,6 d'eau de cristallisation, ce qui correspond à 3 équivalents d'eau. Au rouge, l'acide anhydre éprouve la fusion ignée; il passe d'abord par tous les états de viscosité et se résout ensuite en un liquide assez fluide. Par refroidissement, il se prend en une masse vitreuse et transparente; mais peu à peu il perd sa transparence, et, dans l'air humide, il se recouvre d'une pellicule blanche d'acide borique hydraté. Il se vaporise à une température très élevée, surtout dans un courant de gaz. Nous avons vu (17) comment Ebelmen a utilisé cette propriété pour la préparation du corindon (alumine) et d'autres espèces minérales importantes.

L'eau dissout 1/35 de son poids d'acide borique à 10°, et 4/3 à 100°. Si l'on fait bouillir cette dissolution, la vapeur d'eau entraîne mécaniquement des quantités très notables d'acide borique; c'est ce qui explique comment, dans certaines localités, des jets de vapeur et de gaz qui s'échappent des crevasses du sol contiennent assez d'acide borique pour devenir une source abondante de ce produit (480).

L'alcool dissout mieux l'acide borique que l'eau ; il brûle alors avec une flamme verte caractéristique.

477. **Propriétés chimiques.** — La dissolution d'acide borique rougit faiblement la teinture de tournesol, comme tous les acides faibles ; mais si l'on opère, comme l'a montré M. Malaguti, avec une dissolution concentrée et bouillante d'acide borique, la teinture prend la teinte pelure d'oignon qui caractérise les acides énergiques. Il brunit le papier de curcuma. Quoique ce soit un acide très faible, à la température rouge, il chasse, à raison de sa fixité, la plupart des acides de leurs combinaisons ; il s'unit avec tous les oxydes basiques.

Aucun métalloïde isolé n'attaque l'acide borique : mais, si l'on fait agir à la fois le charbon et le chlore il se produit au rouge de l'oxyde de carbone et du chlorure de bore :

$$2BoO^3 + 6C + 3Cl = 3C^2O^2 + 2BoCl^3,$$

Si l'on fait passer sur un mélange de charbon et d'acide borique chauffé au rouge de la vapeur de soufre, ou mieux, du sulfure de carbone, il se produit de l'oxyde de carbone et du sulfure de bore cristallisé, BoS^3, découvert par M. Fremy.

Le potassium, le sodium, l'aluminium réduisent cet acide à une température élevée, comme nous l'avons vu dans la préparation du bore. L'acide fluorhydrique concentré attaque l'acide borique et le transforme en fluorure de bore, gaz fumant, et en eau :

$$3HFl + BoO^3 = BoFl^3 + 3HO.$$

478. **Usages de l'acide borique.** — Il sert principalement à fabriquer le borax. L'acide borique du commerce dissous dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique sert à imprégner les mèches des bougies stéariques. Il fond la cendre qui est contenue dans le tissu de la mèche et la force de s'infléchir dans la flamme, où elle est volatilisée avec l'acide borique. Il entre dans la préparation de la crème de tartre soluble.

479. **État naturel.** — On tire des eaux de certains lacs des Indes du borate de soude (tinkal) ; on trouve l'acide borique dans quelques minéraux. Il y a quelques années la plus grande partie de celui qu'on employait (1 000 000 de kilogrammes environ) provenait de la Toscane. Il est amené de la profondeur du sol par des jets de vapeurs. On en trouve également dans les eaux thermales, dans les gaz des volcans. dans l'eau de la mer.

Dans ces dernières années on a exploité avantageusement des masses d'un borate double de chaux et de soude trouvées au Pérou, au Chili et dans la Bolivie. Ce minéral est connu dans le commerce sous le nom de *tiza.* — Le Borate de magnésie a été trouvé également dans les mines de sel de Stassfurt (Prusse).

En 1855 M. Desmazures découvrait en Asie Mineure un gisement important de borate de chaux

$$3CaO,4BoO^3 + 6HO$$

qui, actuellement exploité, fournit, en France et en Angleterre, la majeure partie de l'acide borique et du borax livré au commerce.

480. **Préparation industrielle de l'acide borique.** A. *Extraction de l'acide borique de la Toscane.* — On creuse des bassins (*lagoni*) tout autour des crevasses par lesquelles s'échappent les jets de vapeurs et de gaz (*soffioni*) contenant l'acide borique, et l'on remplit ces bassins d'eau. Cette eau pénètre, à certains moments, dans les crevasses, mais elle est bientôt violemment repoussée par le gaz. Après vingt-quatre heures d'agitation continuelle, l'eau des bassins est presque bouillante et contient environ 1 pour 100 d'acide borique. On la

fait arriver dans d'autres bassins inférieurs, où elle se concentre de plus en plus. Lorsqu'elle marque 1°,3 à l'aréomètre de Baumé, on la conduit dans des réservoirs en plomb chauffés par la chaleur des conduits souterrains et des jets de vapeur qu'on ne peut faire déboucher dans les bassins (*fig.* 125). On finit par obtenir des dissolutions qui laissent déposer de l'acide borique par refroidissement; mais le produit ainsi obtenu contient 18 à 25 pour 100 de matières étrangères. Il est néanmoins suffisamment pur pour la préparation du borate de soude.

Les gaz qui s'échappent des soffioni sont à une température comprise entre 92° et 99° (Payen), et composés, d'après Ch. Sainte-Claire De-

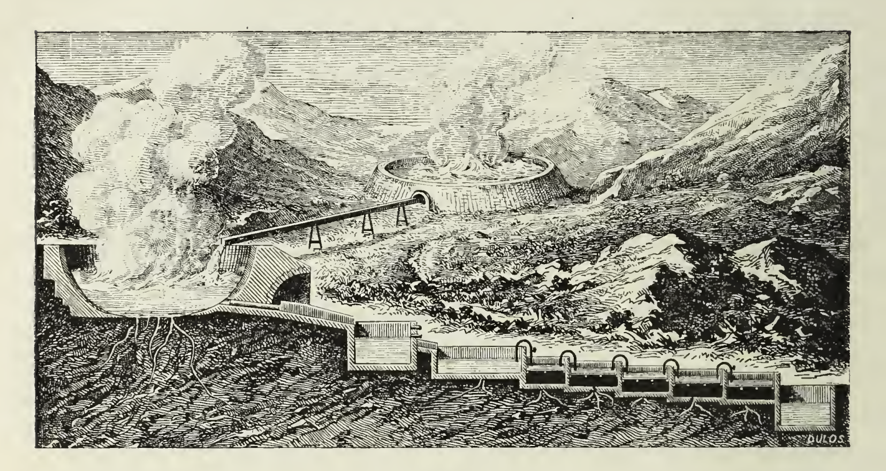


Fig. 125.

ville et M. F. Leblanc, d'acide sulfhydrique, d'acide carbonique, d'azote, d'hydrogène carboné et d'hydrogène libre. On y trouve également des traces sensibles d'acide borique. Voici les résultats de plusieurs analyses des émanations de Lardello :

	I.	II.
Acide sulfhydrique. . .	4,1	3,7
— carbonique. . . .	91,6	90,7
Oxygène.	»	»
Azote et gaz combustibles	4,3	5,6
	100,0	100,0

ANALYSE DU MÉLANGE D'AZOTE ET DE GAZ COMBUSTIBLES	
Azote.	43,35
Hydrogène.	28,56
— protocarboné. . .	28,09
	100,00

M. Dumas, en 1828, avait émis l'opinion que, vers l'origine des sources d'où émanent les gaz et les vapeurs, il pouvait exister du sulfure

de bore (BoS^3) que l'eau décomposerait en acide sulfhydrique et en acide borique entraîné par la vapeur d'eau et par le courant de gaz sulfhydrique ; on s'expliquerait ainsi l'existence de ce gaz dans les soffioni.

Cependant l'existence d'amas de sulfure de bore à l'intérieur du sol semble peu probable[1].

B. *Traitement du borate de chaux.* — Le borate de chaux d'Asie Mineure, finement pulvérisé, est transformé par le carbonate de soude en borate de soude

$$2(3CaO,4BoO^3) + 3(2NaO,C^2O^4) = 3(2CaO,C^2O^4) + 2(NaO,2BoO^3) + 4(NaO.BoO^3).$$

Le borate NaO,BoO^3 très soluble ne cristallise pas. On décompose sa dissolution par un courant d'acide carbonique qui le transforme en borax $NaO,2BoO^3$ et bicarbonate de soude peu soluble qui se précipite

$$2(NaO,BoO^3) + C^2O^4 = NaO,C^2O^4 + NaO,2BoO^3.$$

Le borax peut être ensuite transformé en acide borique comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

[1] Une explication des phénomènes qui donnent naissance à l'acide borique en Toscane a été donnée par M. Dieulafait ; elle semble beaucoup plus naturelle que la précédente.

L'acide borique existe normalement dans les eaux des mers actuelles et il se concentre dans les dernières eaux-mères des marais salants, c'est-à-dire à la partie supérieure de la série saline qu'abandonne l'eau de mer en s'évaporant. Dans les mines de sel de Stassfurt, où l'on rencontre les diverses couches salines dans l'ordre où elles se seraient déposées au fond de la mer, c'est à la partie supérieure des dépôts, au milieu de sels déliquescents composés en grande partie de chlorure de magnésium que l'on rencontre l'acide borique à l'état de borate de magnésie. Les terrains d'où sortent les soffioni sont contemporains des terrains *salifères ;* il est donc tout naturel d'admettre qu'il existe dans le sol de la Toscane des amas de borate de magnésie et de chlorure de magnésium provenant des dépôts de mers anciennes, et que le rôle des phénomènes volcaniques, dont le sol de la Toscane est le siège, est de fournir la chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau. Cette vapeur décompose le chlorure de magnésium en acide chlorhydrique et magnésie, et l'acide chlorhydrique réagissant sur le borate met l'acide en liberté. Cet acide est entraîné par la vapeur d'eau avec une petite quantité d'acide chlorhydrique.

Les dépôts d'acide borique de la Toscane et les dépôts des lacs salés de la période actuelle viendraient donc directement ou indirectement des eaux des océans.

CHLORURE DE BORE

$BoCl^3$.

481. **Préparation et propriétés.** — Il a été obtenu, pour la première fois, par M. Dumas qui le préparait en faisant passer un courant de chlore sur un mélange intime d'acide borique et de charbon chauffé au rouge. Il est alors mélangé d'oxyde de carbone qui empêche sa liquéfaction. On le prépare aujourd'hui facilement, comme l'a montré H. Deville, en faisant passer un courant de chlore sur du bore amorphe légèrement chauffé dans un tube de verre. On fait arriver le chlorure de bore dans un tube bien refroidi par un mélange de glace et de sel, où il se condense.

Liquide incolore, très mobile, transparent, dont la densité est 1,35; il bout à + 17°, sa densité de vapeurs est 4,065 et correspond à 4 volumes. L'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide borique

$$BoCl^3 + 3HO = BoO^3 + 3HCl.$$

BROMURE DE BORE

$BoBr^3$.

482. **Préparation et propriétés.** — M. Poggiale, en faisant agir le brome sur un mélange d'acide borique et de charbon, a obtenu ce corps mélangé à de l'oxyde de carbone; il est préférable d'employer le procédé qui permet d'obtenir le chlorure liquide, c'est-à-dire de faire passer un courant de brome sur du bore amorphe chauffé.

Liquide très fluide dont la densité est 2,69, qui bout à 90°. Sa densité de vapeurs est 8,78, elle correspond à 4 volumes. L'eau le décompose en acide bromhydrique et acide borique.

SULFURE DE BORE

$BoS^3 — Bo^2S^3$.

483. **Préparation et propriétés.** — M. Frémy l'a obtenu le premier à l'état cristallisé, en faisant passer un courant de sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique et de charbon.

Corps solide blanc, cristallisé en petites aiguilles soyeuses, qui n'est

pas plus volatil que l'acide borique. L'eau le décompose en acide sulfhydrique et acide borique.

FLUORURE DE BORE

$BoFl^3$.

484. **Préparation.** — Nous avons vu qu'il se produisait dans la réaction de l'acide fluorhydrique concentré sur l'acide borique. On l'obtient plus facilement en mettant en liberté de l'acide fluorhydrique en présence de l'acide borique. A cet effet, on chauffe légèrement dans un ballon de verre un mélange de 1 partie d'acide borique fondu, 2 parties de fluorure de calcium et 12 parties d'acide sulfurique con-

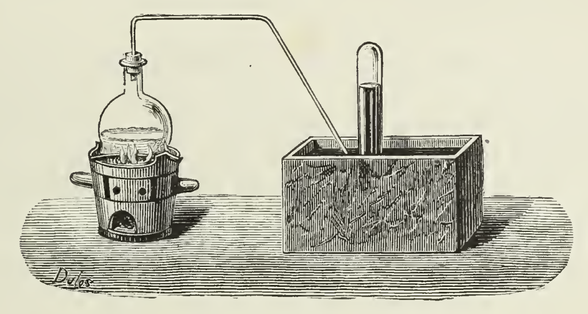


Fig. 126.

centré. Il se dégage un gaz que l'on recueille sur le mercure (*fig.* 126). L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$2BoO^3 + 6CaFl + 3(S^2O^6,H^2O^2) = 3(2CaO,S^2O^6) + 3H^2O^2 + 2BoFl^3.$$

Le gaz ainsi préparé peut contenir un peu de fluorure de silicium provenant de la silice du vase ; pour l'avoir pur, il faudrait opérer dans un vase de platine avec du fluorure exempt de silice.

Gay-Lussac et Thenard, à qui l'on doit sa découverte, le préparaient en chauffant au rouge vif un mélange d'acide borique et de fluorure de calcium dans un canon de fusil

$$4BoO^3 + 3CaFl = BoFl^3 + 3(CaO,BoO^3).$$

485. **Propriétés.** — C'est un gaz qui répand d'épaisses fumées à

l'air; il est très avide d'eau, à ce point que si l'on introduit dans l'éprouvette un papier blanc, il noircit et se carbonise rapidement. Ce gaz agit donc sur le papier comme l'acide sulfurique sur la matière du bois. Sa densité est 2,31.

L'eau dissout 800 fois son volume de ce gaz; la dissolution paraît contenir un composé particulier appelé acide fluoborique, auquel on attribue la formule $BoO^3 + 3HFl$, et qu'on pourrait considérer comme un hydrate de fluorure de bore :

$$BoO^3 + 3HFl = BoFl^3,3HO.$$

En présence d'une grande quantité d'eau, ce composé laisse déposer de l'acide borique et se transforme en acide hydrofluoborique, dont la composition est représentée par la formule $HFl,BoFl^3$:

$$4BoFl^3 + 3HO = 3BoO^3 + 3(HFl,BoFl^3).$$

Cet acide se combine avec les bases et donne des sels appelés hydrofluoborates dont la formule générale est $MFl + BoFl^3$; il faut donc les considérer comme des combinaisons de fluorures métalliques et de fluorure de bore.

CHAPITRE XIV

CARBONE

C = 6. . . . .   C = 12

486. **Caractères du carbone.** — Le carbone affecte des états tellement divers, qu'il a fallu la plus grande attention pour arriver à rapprocher, comme on le fait aujourd'hui, des matières, au premier abord, aussi différentes que le diamant, la mine de plomb et le noir de fumée. L'examen chimique de ces diverses substances ne laisse cependant aucun doute sur l'identité de la matière qui les constitue. En effet, 6 grammes de chacune de ces matières donnent 22 grammes d'acide carbonique, en brûlant dans un excès d'oxygène, sans aucun autre produit. C'est le caractère essentiel du carbone pur.

Les seuls propriétés physiques qui soient communes aux diverses variétés de carbone sont la fixité et l'insolubilité. Ce n'est qu'en soumettant le carbone à l'action calorifique d'une pile de 500 éléments que Despretz est parvenu à le ramollir et à le volatiliser d'une manière sensible. Le carbone présenterait donc ce caractère, déjà signalé pour l'arsenic, de se réduire en vapeurs avant de fondre. Toutefois, nous n'en considérerons pas moins le carbone comme absolument fixe aux températures que l'industrie produit dans ses foyers. On ne connaît qu'un seul dissolvant du carbone, la fonte de fer en fusion; en se refroidissant, elle le laisse se déposer au milieu de sa masse, sous forme de lamelles opaques et noires de graphite.

Nous apprendrons à connaître les caractères les plus particuliers à chaque variété de carbone en les passant successivement en revue.

487. **Diamant.** — Le diamant est du carbone pur et cristallisé; Lavoisier est le premier chimiste qui ait démontré l'existence du char-

bon dans le diamant en en faisant brûler dans un ballon contenant de l'oxygène, à l'aide de fortes lentilles qui permettaient de concentrer sur le diamant assez de chaleur pour le porter à l'incandescence. Plus tard, Davy mit en évidence sa véritable nature, en démontrant que, dans l'oxygène, le diamant donne en brûlant, comme le carbone le plus pur, un volume d'acide carbonique égal au volume d'oxygène disparu (1816).

Le diamant a pour densité 3,48 ; ses cristaux appartiennent au système régulier ; ce sont des octaèdres ou des cristaux à 24 ou 48 faces. Ils sont parfois incolores, mais le plus souvent colorés en jaune, en rose ou en vert ; il en est même de noirs, mais alors ils sont opaques. L'éclat du diamant est remarquable ; il est très réfringent, et lorsqu'il est convenablement taillé, il produit par des réflexions intérieures, ces jeux de lumière qui lui donnent tant de prix[1]. C'est le plus dur de tous les corps.

Le diamant soumis à l'action d'une chaleur très intense se transforme en graphite. On le démontre en plaçant un petit diamant dans un arc voltaïque produit par une pile puissante ; on le voit gonfler rapidement et se changer en un charbon noir avec lequel on peut noircir du papier sans le déchirer[2].

[1] On attribue ordinairement, mais à tort, au pouvoir dispersif du diamant ces beaux effets de lumière. Le pouvoir dispersif du diamant a une valeur ordinaire, inférieure à celle du spinelle, du zircon et même du flint-glass. On explique les feux étincelants qni jaillissent de son intérieur, en remarquant que le diamant, réfractant fortement la lumière, a un angle limite très petit, et que sa transparence étant parfaite, la lumière qui se réfléchit intérieurement n'en n'éprouve pas la diminution d'intensité qu'elle subit dans d'autres corps plus réfringents que le diamant, tel que le chromate de plomb, parce qu'ils sont colorés. On sait de plus que si l'angle réfringent formé par deux faces opposées d'un corps transparent a une valeur double de celle de l'angle limite, aucun des rayons entrés par la première face ne peut émerger par la seconde, mais que tous sont renvoyés par la réflexion totale. Le lapidaire tend précisément à réaliser cette condition pour tous les angles des facettes qu'il fait naître à la surface du diamant.

[2] La transformation du diamant en graphite exige l'emploi d'une pile très puissante. On ne peut l'effectuer même avec des piles de 100 éléments de Bunsen du plus grand modèle. Elle a été obtenue avec une pile de 5 à 600 éléments qu'on accouplait par groupes de 50 à 60. On commence par échauffer aussi doucement que possible le diamant dans l'arc produit par un de ces groupes, afin d'éviter un clivage instantané qui le projetterait en fragments. Quand le diamant est bien échauffé, on met les 2 pointes de charbon en communication avec un second groupe, puis avec un troisième et ainsi de suite. Au moment où tous les éléments fonctionnent, le diamant gonfle tout à coup en émettant une épaisse fumée noire. On met aussitôt fin à l'expérience, car, à la haute température à laquelle le graphite résultant de la transformation du diamant est porté, sa volatilisation serait extrêmement rapide.

Chauffé à l'air, il commence à brûler vers la température de fusion de l'argent, mais il est nécessaire de le maintenir à cette température pour qu'il continue à brûler. Sa combustion s'effectue plus facilement dans l'oxygène, il laisse de 0,05 à 0,2 pour 100 de cendres, tantôt rougeâtres, tantôt sous forme de poussière cristalline.

488. **Taille du diamant.** — Les diamants qui servent pour la parure n'ont pas la forme des cristaux naturels, il sont taillés de manière à produire le plus d'effet possible lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Il n'est pas inutile d'indiquer rapidement comment se pratique cette taille. On commence d'abord par dégrossir le diamant, en lui enlevant, par éclats, la plus grande partie de ce que ce travail doit supprimer. Cette opération très délicate repose sur la propriété que le diamant a d'être *clivable*, suivant des directions qui sont parallèles aux faces de l'octaèdre[1] ; quand le dégrossissage est terminé, il ne reste plus qu'à user le diamant sur des meules d'acier couvertes d'*égrisée* ou de poudre de diamant délayée dans un peu d'huile. Pour obtenir cette poudre, on pulvérise dans un mortier les diamants noirs qui sont les plus durs, et les fragments de diamants provenant du premier travail.

489. **Prix du diamant.** — Le prix du diamant est très élevé ; quand il est propre à la taille et d'une belle eau, il se vend 48 francs et plus le carat (0^{gr},212). Le prix augmente comme le carré du nombre des carats. Si l'on remarque que la taille enlève à peu près la moitié du poids des diamants, en verra qu'un diamant taillé du poids de 1 carat a nécessairement une valeur de plus de 192 francs, puisqu'il faut tenir compte du prix de la taille.

Au-dessus de 1 carat jusqu'à 100 carats, le prix varie proportionnellement au carré du nombre de carats. Cependant, quand il s'agit d'un diamant de poids considérable, le prix ne dépend plus que de sa beauté, et peut atteindre un chiffre plus élevé que celui qui résulte de cette règle. Ainsi le Régent, qui pèse actuellement 137 carats, est estimé environ à 6 millions de francs, tandis que son prix, calculé d'après la règle précédente, est de 3 750 000 francs.

Les plus beaux diamants connus sont :

Le Régent, appartenant à la France, qui pèse 137 carats. Avant la taille, il en pesait 410 ; il fut acheté sous la Régence, au prix de 2 500 000 francs ;

[1] On dit qu'un cristal est *clivable* quand on peut le diviser en lames parallèles entre elles.

Le Kohi-Noor, appartenant à l'Angleterre, qui pèse 103 carats;

L'Étoile du Sud, du poids de 125 carats, qui figurait à l'Exposition universelle de 1855.

Les deux premiers viennent de l'Inde, où l'on a trouvé les plus gros diamants ; l'Étoile du Sud vient du Brésil, où l'on n'avait rencontré jusqu'ici que des diamants beaucoup plus petits. Citons encore le diamant du rajah de Bornéo, le plus gros des diamants connus, il pèse 300 carats ; le diamant de l'empereur du Mogol, qui pèse 279 carats; celui de Russie, pesant 193 carats ; et le diamant du grand-duc de Toscane, du poids de 139 carats 1/2.

490. **État naturel et usages.** — Le diamant se trouve disséminé dans des sables d'alluvion qu'on n'a rencontrés jusqu'ici que dans l'Inde (Golconde), dans l'île de Bornéo et au Brésil et plus récemment, mais en quantité insignifiante, sur les pentes occidentales de l'Oural et en assez grande quantité au cap de Bonne-Espérance. On les en extrait par des lavages et des triages prolongés qui sont fort coûteux, puisque le prix d'extraction peut être calculé, terme moyen, à 38 francs le carat.

La production du diamant jusque dans ces dernières années, était très restreinte : le Brésil n'en fournit que 5 à 6 kilogrammes par année, sur lesquels il ne faut compter que 200 grammes propres à la taille, et entrant par conséquent dans le commerce de la bijouterie. Ce commerce s'alimente surtout avec les diamants du Cap beaucoup plus gros que ceux de l'Inde ou du Brésil. Malheureusement, leur teinte jaune caractéristique en déprécie beaucoup la valeur.

Les autres usages du diamant sont très limités. Il sert à faire les pivots de certaines pièces d'horlogerie, les pointes des outils avec lesquels on perce les rubis et on sculpte les camées, etc., à couper le verre[1]; sa poudre sert à polir les pierres fines. On a même appliqué le diamant noir au forage des roches d'une grande dureté : c'est avec des forets garnis de pointes en diamant que certaines roches du Mont-Cenis et d'autres tunnels ont pu être entamées.

[1] Ce n'est pas seulement la dureté du diamant qui lui permet de couper le verre, mais c'est surtout la forme arrondie de ses arêtes. Un diamant à arête rectiligne pourrait rayer le verre, mais ne le couperait pas; il produirait l'effet d'une scie dont les dents ne font qu'une rainure dans une substance, sans en séparer les parties. Qu'on appuie avec une hache sur un corps, le tranchant n'y pénètrera qu'à la condition d'écarter l'une de l'autre les deux parties du corps qui se trouvent de chaque côté du tranchant. C'est ce que fait le diamant à arête courbe. Cela est tellement vrai, qu'avec des corps bien moins durs que le diamant, comme le cristal de roche, l'acier trempé, on peut couper du verre, si on donne à leur arête la forme courbe de la hache.

491. **Graphite ou plombagine.** — Cette variété de carbone, connue aussi sous le nom de *mine de plomb*, se trouve disséminée dans les terrains primitifs, quelquefois sous forme de petites paillettes hexagonales d'un gris métallique; le plus souvent elle forme des masses feuilletées que l'on peut rayer avec l'ongle, et qui laissent toujours une tache noire sur les doigts; aussi sert-elle à la fabrication des crayons, à noircir les tuyaux de poêle, etc. Mélangé aux corps gras, il donne une matière très onctueuse (cambouis) que l'on emploie pour graisser les roues des voitures et les engrenages, afin de diminuer les frottements; il est également employé dans la galvanoplastie pour métalliser les surfaces, à cause de sa grande conductibilité électrique, et pour la fabrication de creusets réfractaires.

La plombagine a pour densité 2,20; sa combustibilité est très faible; comme le diamant, elle ne brûle dans l'oxygène que lorsqu'elle y est fortement chauffée. Elle ne contient d'ordinaire que 1 ou 2 pour 100 de matières étrangères.

On purifie la plombagine en la traitant par un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique (1 partie de graphite, 2 d'acide sulfurique, 1/14 de chlorate). On chauffe le tout au bain-marie dans un vase de fer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz chloré, on lave ensuite à l'eau. Le graphite ainsi traité, chauffé au rouge, augmente beaucoup de volume et se réduit à un état de division extrême; par lévigation on l'obtient alors extrêmement pur.

On produit artificiellement ce corps en mettant de la fonte de fer en fusion en contact avec du charbon; elle laisse déposer, en se solidifiant, des lames hexagonales de charbon noir parfaitement pur; on peut obtenir plus facilement ce charbon cristallisé en faisant passer, sur de la fonte portée au rouge dans une petite nacelle de charbon de cornue, des vapeurs de chlorure de carbone. Le chlore s'empare du fer et forme avec lui une matière volatile; le carbone mis en liberté se dissout dans la fonte restante. On voit donc que le fer disparaît peu à peu, tandis que la proportion du carbone dissous augmente; aussi ne tarde-t-il pas à cristalliser, et si l'opération est suffisamment prolongée, on peut l'obtenir parfaitement isolé, tout le fer ayant été volatilisé. (H. Sainte-Claire Deville.)

C'est de Sibérie, près d'Irkoutzk, que nous vient actuellement la majeure partie du graphite employé en Europe.

492. **Anthracite.** — L'anthracite est une variété de carbone beaucoup moins pure que la précédente; elle contient 90 à 92 pour 100 de car-

bone pur. C'est un charbon compact, d'un noir brillant, que l'on ne peut brûler qu'à une température élevée. Quoiqu'il se délite en brûlant, il n'en rend pas moins de grands services, à cause de la grande chaleur qu'il dégage dans sa combustion.

On le trouve abondamment aux États-Unis, dans le Massachusetts et dans le Connecticut ; il en existe plusieurs gisements en Angleterre et en France, dans les environs d'Angers.

493. **Houille.** — A côté de l'anthracite nous placerons la houille, qui a une certaine ressemblance d'aspect avec ce corps et dont l'origine est la même. Ces deux combustibles sont tous deux des produits résultant de l'altération de matières ligneuses, dans des circonstances qui ne sont pas bien connues ; mais les débris de végétaux, assez bien conservés pour qu'on ait pu en déterminer la nature, que l'on rencontre fréquemment dans ces dépôts, ne laissent aucun doute sur leur origine. Beaucoup moins riche en carbone que l'anthracite, la houille n'en est pas moins un combustible éminemment précieux.

Disons aussi un mot des lignites, produits de décomposition de végétaux plus récents que ceux qui ont donné la houille, et dans lesquels la forme primitive subsiste parfois tout entière ; aussi, certaines variétés provenant de grands arbres, connues sous le nom de *jais*, ont-elles une dureté suffisante pour qu'on en puisse fabriquer des objets que l'on recherche pour leur belle couleur noire et leur poli.

Il est assez remarquable que le degré de pureté de ces divers charbons est d'autant plus grand qu'ils appartiennent à des époques géologiques plus reculées[1]; les combustibles minéraux qui se produisent actuellement autour de nous, comme la tourbe, sont encore plus impurs que les lignites. Leur incombustibilité est ainsi d'autant plus grande qu'ils sont plus purs.

CHARBONS ARTIFICIELS.

494. **Coke.** — La distillation de la houille, en même temps qu'elle permet d'obtenir le gaz de l'éclairage, produit également le coke, dont l'emploi est si fréquent aujourd'hui. L'aspect du charbon varie avec la nature de la houille qui a servi à le produire, et avec la rapidité plus

[1] Nous n'entendons pas parler ici du diamant, dont l'origine est tout à fait inconnue, et il serait difficile de préciser, dans l'état actuel de la science, les circonstances dans lesquelles ce corps si remarquable a dû se produire.

ou moins grande avec laquelle la distillation a été effectuée. Si l'on prend des houilles *maigres*, c'est-à-dire des houilles qui ne se ramollissent pas par la chaleur, le coke a l'aspect de la houille employée; mais si l'on se sert de houille grasse, qui a la propriété de devenir pâteuse et collante sous l'influence de la chaleur, on pourra obtenir un coke brillant, d'un gris métallique ; en masses très caverneuses, si la distillation a été rapide (coke des cornues à gaz) ; en masses volumineuses et très compactes (coke de fusion), si l'on a chauffé lentement de la houille pulvérisée, tout en la portant à une température suffisante pour la décomposer. La houille peut donner 60 pour 100 environ de son poids de coke. Ce corps brûle assez difficilement; mais, en grande masse et sous l'influence d'un tirage actif, il dégage une grande quantité de chaleur. On l'emploie aujourd'hui pour le chauffage des cheminées, des locomotives et dans un grand nombre d'opérations métallurgiques.

495. **Charbon de cornue.** — On trouve, sur les parois des cornues qui servent dans les usines à gaz pour la distillation de la houille, un dépôt très cohérent de carbone à peu près pur. Pour se rendre compte de la manière dont le dépôt a pu se produire, il suffit de remarquer que, toutes les fois qu'un gaz contenant du charbon et de l'hydrogène traverse un tube porté au rouge, il se décompose partiellement, en laissant déposer du charbon sous forme de couche brillante sur les parois chaudes du tube. Le gaz de l'éclairage doit donc, en touchant les parois de la cornue où on le produit, donner un dépôt de charbon dont l'épaisseur ira sans cesse en augmentant et dont la cohérence sera d'autant plus grande que la matière aura mis plus de temps à se déposer. Le charbon de cornue est noir et brillant; son grain est plus serré que celui du coke de fusion; sa densité est aussi grande que celle du graphite; parfois il est tellement dur, qu'on ne peut l'entamer; mais, quand sa texture est régulière et qu'il a été fortement chauffé, il se travaille avec assez de facilité pour qu'on en puisse faire des prismes et des cylindres employés comme pôles positifs dans les piles de Bunsen; il peut également servir à façonner des tubes, des creusets et d'autres vases de chimie absolument infusibles et peu attaquables par la plupart des agents connus.

Ce charbon brûle difficilement; mais, à une température élevée, il devient un combustible excellent, puisqu'il ne contient qu'une petite quantité de cendres.

496. **Charbon de bois.** — Le bois contient une grande quantité de

carbone unie à l'hydrogène et à l'oxygène dans des proportions convenables pour former de l'eau. Il renferme en outre des matières minérales qui se trouvent à l'état de cendre quand on le brûle, et une quantité d'eau plus ou moins considérable, qu'on peut lui enlever en le desséchant dans un four. La composition du bois séché à l'air est à peu près la suivante :

Carbone	38,4
Eau combinée	35,6
Cendre	1,0
Eau libre	25,0
	100,0

Si l'on calcine du bois à l'abri du contact de l'air, les éléments volatils, hydrogène et oxygène, tendent à se dégager à l'état d'eau, et le carbone qui est fixe restera. Comme le bois se décompose sans fondre, le charbon produit conservera la forme du végétal dont il provient. Toutefois, la décomposition est loin d'être aussi simple que nous l'avons supposé; une partie du carbone forme avec l'oxygène et l'hydrogène des produits volatils, parmi lesquels nous trouvons du vinaigre, des goudrons, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène carboné; aussi le rendement en charbon, au lieu de s'élever à 38,4 pour 100, ne dépasse-t-il jamais 27 à 28 pour 100 dans les opérations les mieux conduites. Il est bien évident que le charbon de bois renfermera toute la cendre du bois; de plus, on sait, depuis Lavoisier, qu'il contient toujours une certaine quantité d'hydrogène, qui lui donne de la combustibilité. Une calcination prolongée à une haute température peut lui enlever cet hydrogène.

Nous indiquerons maintenant les deux procédés qui sont employés pour la fabrication du charbon de bois.

1° *Procédé des meules.* — On dispose sur une surface bien plane, autour de quelques bûches placées verticalement, des lits formés par des morceaux de bois de 50 centimètres de hauteur, que l'on place verticalement, en les serrant le plus possible les uns contre les autres. Le diamètre de chaque lit va en diminuant; on donne ainsi à la meule la forme d'un cône arrondi à sa partie supérieure, dont la hauteur est de 2 à 3 mètres. On recouvre la meule d'une couche de menus végétaux, de mousses ou feuilles, et ensuite d'une couche de terre ou de gazon, en ménageant des ouvertures (évents) à la partie inférieure (*fig.* 127).

On retire les bûches du milieu, et l'on obtient ainsi une cheminée centrale qui communique avec les évents placés à la partie inférieure; on remplit cette cheminée de petit bois enflammé qui met le feu à la masse. Quand la combustion est suffisamment établie à l'intérieur, on bouche la cheminée, que l'on a toujours eu soin de remplir de combustible, puis on perce, à partir du sommet, des évents qui donnent issue aux produits de la carbonisation. La fumée qui se dégage est d'abord noire, mais elle devient bientôt transparente et d'un bleu clair; la carbonisation est alors achevée dans le voisinage des évents; on bouche ceux-ci et on en ouvre de nouveaux, à 20 ou 30 centimètres au-dessous,

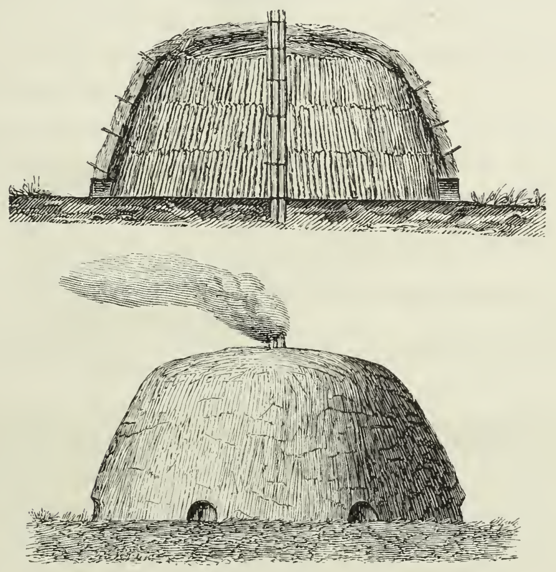


Fig. 127.

et ainsi de suite. Quand on est arrivé à la partie inférieure, il faut boucher toutes les ouvertures, recouvrir la meule d'une couche de terre humide et laisser refroidir pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on enlève la terre, et le charbon produit est séparé des parties mal carbonisées que l'on connaît sous le nom de *fumerons*. Le charbon bien cuit se reconnaît aux caractères suivants : il est dur, compact, sonore, et sa cassure est brillante; trop cuit, il est tendre, friable, très peu sonore, absorbe facilement l'humidité et brûle mal. Les fumerons ont une couleur terne; ils ont encore la résistance du bois; en brûlant, ils donnent de la fumée.

2° *Distillation du bois.* — Le bois est introduit dans de grands cylindres pouvant en contenir cinq stères, et qui sont mis en communication avec des récipients destinés à recueillir les produits liquides de la distillation (*fig.* 128). On chauffe ordinairement avec du bois, et l'opération dure de sept à huit heures. Par ce procédé, 100 parties donnent 28 pour 100 de charbon : la distillation exige que l'on brûle 12,5 parties de bois. En résumé, 112,5 parties de bois donnent donc 28 parties de charbon. Dans le procédé des meules, 112,5 parties

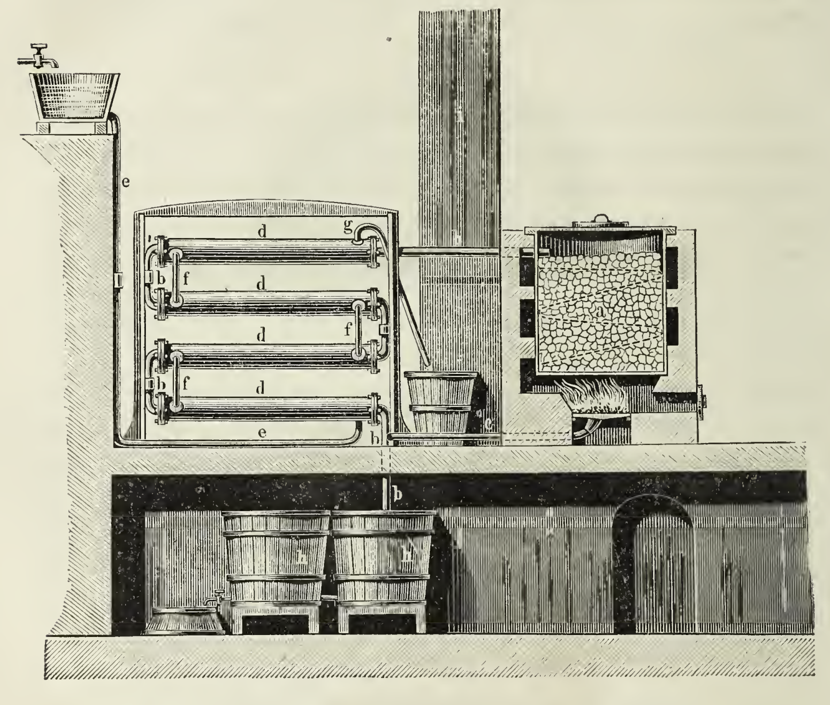


Fig. 128.

de bois ne donnent guère que 20 parties de charbon ; en outre, tous les produits liquides sont perdus. Il est vrai que les frais de main-d'œuvre sont bien moins considérables, et la différence dans le rendement en charbon ne suffirait pas à couvrir les dépenses de la distillation, si l'on ne recueillait des produits volatils, dont le prix plus ou moins élevé rend, en définitive, le procédé de distillation plus ou moins avantageux.

497. **Noir animal.** — Les os contiennent 30 pour 100 de matière

organique, riche en carbone, au milieu de laquelle se trouve répandue la matière minérale de l'os, composée de phosphate et de carbonate de chaux. Si l'on calcine les os en vase clos, on obtiendra un charbon très impur, mais qui possède, lorsqu'il est réduit en petits grains, des propriétés décolorantes remarquables. Aussi l'emploie-t-on pour la décoloration des sucres bruts. Que l'on mette dans un verre de la teinture de tournesol ou de l'indigo en dissolution, et qu'on y ajoute du noir animal en petits grains ou en poudre, en filtrant la liqueur, on verra qu'elle a perdu sa coloration. Les matières salines sont également retenues par le charbon, quoiqu'en moindre quantité. Le noir animal qui a absorbé une certaine quantité de matière colorante devient impropre à en absorber de nouveau ; on le *revivifie* en le calcinant en vase clos ; la matière colorante détruite, le charbon reprend ses propriétés, quoique à un degré moindre.

498. **Noir de fumée.** — On sait que la résine brûlant à l'air donne une flamme rouge (fuligineuse) qui contient en suspension du charbon dans un état de ténuité extrême. Ce charbon recueilli



Fig. 129.

constitue le *noir de fumée*. Le noir de fumée s'obtient en brûlant incomplètement des huiles essentielles ou des résines dans une chambre en maçonnerie, au sommet de laquelle se trouve un cône qui racle les murs en descendant et en détache le noir de fumée (*fig.* 129). Au lieu

d'une chambre unique dans laquelle vient se déposer le noir de fumée, on dispose le plus souvent, à la suite du foyer dans lequel se fait la combustion incomplète des huiles essentielles ou des résines, une série de chambres ou de gros cylindres verticaux recouverts intérieurement de toiles, que traversent les produits de la combustion entraînant le noir de fumée.

Le noir de fumée est du carbone à peu près pur; il ne peut en effet contenir de cendres, et la seule impureté qu'il puisse renfermer consiste en matières goudronneuses qui imprègnent les molécules de charbon. Il suffira donc de calciner fortement le noir de fumée, à l'abri du contact de l'air, pour avoir du carbone parfaitement pur.

On s'en sert dans la peinture en noir et pour la fabrication de l'encre d'imprimerie, de l'encre de Chine.

499. **Charbon de sucre.** — On a souvent besoin de carbone pur, dans les laboratoires, pour effectuer certaines réactions chimiques ; le noir de fumée peut servir dans beaucoup de cas, mais sa trop grande légèreté lui fait souvent préférer le charbon obtenu en calcinant du sucre bien pur, en vase clos. On obtient ainsi une matière noire, brillante et boursouflée. Le sucre a commencé par fondre sous l'influence de la chaleur, puis la masse fondue s'est décomposée en dégageant des gaz : de là l'aspect de la matière. Remarquons, d'ailleurs, que toute matière organique qui peut se consumer au contact de l'air, sans laisser de résidu, peut servir à la préparation du carbone pur. Il faudra toutefois chauffer ce charbon, pendant quelque temps, à une température élevée, afin de chasser les dernières traces d'hydrogène qu'il peut renfermer.

500. **Absorption par le charbon.** — Nous avons fait connaître la propriété décolorante du charbon d'os ; les autres charbons la possèdent également, mais à un moindre degré ; ils possèdent, en outre, la propriété d'absorber les gaz avec d'autant plus de facilité qu'ils sont plus poreux. On se sert toujours du charbon de bois pour ces expériences.

On chauffe au rouge un morceau de charbon de bois, et on le refroidit en le plongeant dans la cuve à mercure, afin qu'il ne puisse pas absorber d'air. Quand il est suffisamment froid, on le fait passer dans une éprouvette, contenant un gaz soluble dans l'eau, comme l'ammoniaque ; on voit aussitôt le mercure monter rapidement et remplir la cloche. Si l'on retire alors le charbon, il exhale l'odeur excessivement vive de l'ammoniaque.

Cette absorption dépend de plusieurs circonstances, étudiées avec le plus grand soin par Th. de Saussure, et qui montrent l'analogie de ce phénomène avec celui de la dissolution des gaz.

1° *Influence de la température.* — Plus la température est basse, plus l'absorption est considérable ; au-dessus de 100°, le charbon perd cette propriété.

Aussi, lorsqu'on chauffe vers 100° ou 150° un charbon imprégné de gaz, celui-ci se dégage en totalité, à moins que ce ne soit de l'oxygène ou du protoxyde d'azote. Dans ce cas, à cette température peu élevée, le charbon se trouve oxydé par une partie de l'oxygène. Il se dégage donc, dans le premier cas, un mélange d'oxygène et d'acide carbonique ; dans le second, un mélange de protoxyde d'azote, d'azote et d'acide carbonique. D'après Th. de Saussure, l'oxydation du charbon au contact de l'air se produirait à la température ordinaire, seulement d'une manière très lente.

2° *Influence de la pression du gaz.* — L'absorption augmente avec la pression ; un charbon imprégné d'un gaz quelconque le perd en entier, si l'on fait le vide autour de lui.

3° *Influence de la nature du gaz.* — On remarque, en général, que les gaz solubles dans l'eau sont ceux que le charbon absorbe en plus grande quantité ; il y a alors un dégagement de chaleur facilement appréciable. Le tableau suivant met ce rapport en évidence.

Un volume de charbon de bois absorbe :

90	volumes de gaz	ammoniac,	35,00	volumes de gaz	hydrogène bicarboné,
85	—	acide chlorhydrique,	9,42	—	oxyde de carbone,
65	—	acide sulfureux,	9,25	—	oxygène,
55	—	acide sulfhydrique,	7,50	—	azote,
48	—	protoxyde d'azote,	1,75	—	hydrogène.
35	—	acide carbonique.			

4° *Influence du nombre et du diamètre des pores.* — Les charbons absorbent d'autant mieux les gaz qu'ils sont plus poreux, à la condition toutefois que le diamètre de ces pores ne soit ni trop grand ni trop petit. Ainsi le charbon de liège, qui pèse 0,1, absorbe à peine l'air ; le charbon de sapin, dont la densité est de 0,4, en absorbe 4 fois 1/2 son volume ; le charbon de buis, qui absorbe le plus d'air, 7 volume 1/2 environ, a pour densité 0,6. Les charbons très denses, comme les charbons de cornue, possèdent à peine la propriété absorbante. Le charbon de bois réduit en poudre absorbe moins l'air sous le même poids que

lorsqu'il est en morceaux. Cela tient à ce que, par l'effet de la pulvérisation, une partie de ses pores a été remplacée par les intervalles plus volumineux que laissent entre eux les grains de charbon en se touchant.

5° *Influence du vide des pores.* — Il est essentiel que le charbon soit bien purgé d'air et d'humidité pour qu'il absorbe facilement les gaz avec lesquels on le met en contact. C'est pour cela que nous avons pris la précaution de le faire rougir et de l'éteindre sous le mercure avant de le faire servir à l'absorption. Mais le vide de la machine pneumatique produirait le même effet. Le charbon de meule absorbe en se refroidissant environ 10 pour 100 de son poids d'air et d'humidité, cette absorption est accompagnée d'un dégagement assez considérable de chaleur pour que le charbon puisse prendre feu.

501. **Applications.** — Ces propriétés permettent facilement d'expliquer le rôle du charbon employé pour prévenir la putréfaction des eaux, ou pour désinfecter celles qui ont subi un commencement d'altération. Il suffit en général d'enfermer de l'eau dans des tonneaux carbonisés intérieurement, pour la conserver pendant de longs voyages.

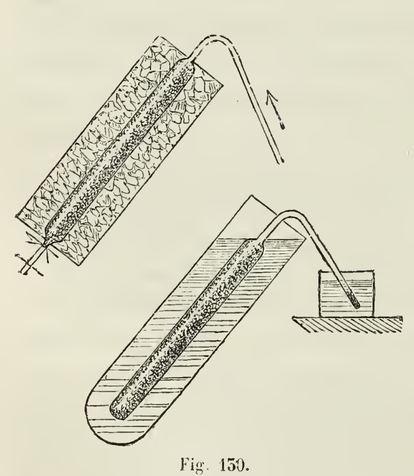


Fig. 150.

Le filtrage des eaux bourbeuses sur le charbon, qui donne toujours une eau limpide et sans odeur, est encore une application de cette même propriété. Le charbon n'est pas le seul corps capable d'absorber les gaz, mais c'est un de ceux qui possèdent au plus haut degré cette propriété.

L'absorption des gaz par le charbon de bois a été utilisée par M. Melsens pour obtenir leur liquéfaction. La liquéfaction du chlore et celle de l'ammoniaque sont particulièrement faciles à réaliser par ce procédé.

Au lieu de préparer l'hydrate de chlore (353), opération toujours pénible, étant donnée l'action que le chlore, dégagé de ce produit, lorsqu'on en manie d'assez grandes quantités, exerce sur les organes respiratoires, il est plus facile de faire absorber le gaz chlore par de la braise de boulanger, préalablement purifiée et refroidie. On se sert d'un

tube en forme de V renversé (*fig.* 130), analogue au tube de Faraday, mais dont une des branches est plus longue et plus large que l'autre. C'est dans cette branche que l'on introduit le charbon en petits fragments; on la refroidit avec de la glace, et, les deux extrémités du tube étant ouvertes, on fait passer un courant de chlore. Lorsque l'absorption est terminée, on ferme à la lampe les deux extrémités du tube, et, chauffant dans un bain d'eau la branche qui renferme le charbon, refroidissant l'autre, on voit se condenser dans cette dernière le chlore liquide. Par refroidissement de l'appareil, le chlore est de nouveau absorbé et l'appareil peut ainsi servir indéfiniment.

502. **Conductibilité pour la chaleur et l'électricité.** — Nous avons vu que la plombagine conduisait l'électricité (491); nous aurions pu dire également qu'elle conduisait parfaitement la chaleur. Tous les charbons artificiels, préparés à une haute température, possèdent aussi ces deux propriétés. Aussi on emploie du charbon de cornue pour la confection des charbons de pile, ou des baguettes qui servent à produire la lumière électrique. La braise de boulanger, fortement calcinée, sert parfois, dans la construction des paratonnerres, à mettre la tige de cet appareil en communication électrique avec le sol. Les charbons préparés à une basse température sont, au contraire, de mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

503. **Combustibilité des divers charbons.** — Cette différence de conductibilité pour la chaleur explique pourquoi les charbons préparés à haute température sont si difficilement inflammables, tandis que les charbons de bois ordinaires s'enflamment avec facilité. Supposons que l'on chauffe fortement un morceau de charbon de cornue en un point seulement, et puis qu'on l'abandonne à lui-même; la chaleur se répartira promptement dans toute sa masse, et aucun de ses points ne sera à une température suffisante pour que la combustion puisse continuer. Il s'éteindra donc dans l'air. Si l'on répète l'expérience avec du charbon de bois, le point chauffé ne cédant que peu de chaleur aux points voisins, la combustion commencée continuera, et la chaleur dégagée finira par enflammer, de proche en proche, tous les points du charbon.

Il faut remarquer que l'état physique du charbon n'est pas sans influence sur le phénomène. Un charbon très poreux ne peut jamais conduire parfaitement la chaleur, même lorsqu'il a été fortement calciné; il brûlera donc toujours plus facilement qu'un charbon compact, préparé à la même température. Ajoutons encore que le charbon de

bois contient toujours une assez forte proportion d'hydrogène qui le rend plus combustible, et qui disparaît si on lui fait subir une forte calcination : sa combustibilité moindre ne tient donc pas seulement à l'augmentation de sa conductibilité pour la chaleur, mais aussi à l'absence des principes hydrogénés qu'il contenait avant sa calcination.

Si l'on veut obtenir un charbon très combustible, il faudra le préparer à la plus basse température possible, et avec du bois très léger. On réalise ces conditions dans la fabrication du charbon qui doit entrer dans la poudre, et que l'on prépare en distillant en vase clos vers 400° des bois de bourdaine ou de peuplier. Le charbon, préparé en brûlant lentement et incomplètement du linge, est si inflammable, qu'il suffit de l'étincelle échappée d'un briquet pour l'enflammer.

504. **Propriétés chimiques. — Action des métalloïdes.** — Le carbone n'agit directement que sur deux métalloïdes, l'oxygène et le soufre. Avec le premier, il donne de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone ; avec le second, il ne forme qu'un composé bien connu, le sulfure de carbone C^2S^4, correspondant à l'acide carbonique. Le charbon, chauffé dans l'air ou dans l'oxygène, tend toujours à produire de l'acide carbonique; seulement ce corps est ramené à l'état d'oxyde de carbone, si le charbon est en excès et la température suffisamment élevée.

Si l'on produit, comme l'a fait M. Berthelot, l'arc voltaïque entre deux pointes de charbon *pur*, dans une atmosphère d'hydrogène, on détermine la combinaison du carbone et de l'hydrogène ; il se produit alors un carbure gazeux, l'acétylène, dont la composition est représentée par la formule C^4H^2 (533).

Enfin le carbone, comme le bore, a une certaine tendance à se combiner à l'azote; il suffit, en effet, de le mettre au contact d'un métal alcalin ou d'un alcali, pour qu'il absorbe facilement ce métalloïde, en produisant du cyanogène, C^2Az, qui reste uni au métal. Nous en verrons tout à l'heure une nouvelle preuve (508).

505. **Action des principaux composés oxygénés.** — Le carbone agit sur tous les composés oxygénés des métalloïdes, l'acide borique et l'acide silicique exceptés ; il réduit complètement tous les autres à une température élevée, partiellement, si la réduction s'effectue à basse température ou si le carbone n'est pas en excès. Ainsi, l'acide phosphorique, l'acide arsénieux sont décomposés totalement par le charbon et donnent du phosphore (204) et de l'arsenic (247) ; l'acide sulfurique hydraté, chauffé avec du charbon, donne de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique (269) ; il en serait de même si l'opération s'effectuait

au-dessous du rouge, mais à une température élevée; l'acide sulfurique est décomposé en soufre et en oxyde de carbone, parce que l'acide sulfureux lui-même est réduit, dans ces circonstances, par le charbon. Le soufre mis en liberté peut se combiner au carbone et former du sulfure de carbone qu'on trouve dans les produits de cette réaction. Nous avons négligé à dessein de parler de l'eau de l'acide sulfurique; ce corps donne des produits, indiqués un peu plus loin, qui se joignent à ceux que nous venons d'énumérer.

L'acide azotique concentré attaque vivement le charbon très divisé; si on le verse sur du noir de fumée contenu dans un matras en verre, il y a une véritable déflagration, et le charbon prend souvent feu. Il se dégage d'ordinaire du bioxyde d'azote.

On sait que le carbone incandescent brûle avec vivacité dans le protoxyde d'azote, en donnant naissance à de l'acide carbonique et à de l'azote. La même décomposition aurait lieu, si l'on faisait passer un quelconque des composés oxygénés de l'azote sur du carbone chauffé au rouge dans un tube; seulement, le carbone étant en excès, on n'obtiendrait que de l'oxyde de carbone et de l'azote, si la température était suffisamment élevée pour que l'acide carbonique fût décomposé.

On peut distinguer les trois principales variétés de carbone (amorphe, graphitoïde, cristallisé) d'après la façon dont elles réagissent sur un mélange oxydant d'une extrême énergie, le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique.

Le carbone amorphe est immédiatement transformé en produits gazeux ou solubles, il disparaît donc rapidement.

Il n'en est pas de même du graphite qui s'attaque lentement en donnant des produits particuliers que nous allons décrire.

Le graphite naturel, purifié par la potasse de la silice qu'il renferme et par l'acide chlorhydrique, est finement pulvérisé et intimement mélangé à du chlorate de potasse, en excès. On délaye ce mélange dans de l'acide nitrique fumant et on abandonne la pâte semi-liquide ainsi obtenue à elle-même pendant plusieurs heures; puis on la maintient à une température de 40° à 50° pendant plusieurs jours.

Le graphite se trouve transformé ainsi après traitements répétés, si cela est nécessaire, en paillettes jaunâtres à éclat micacé, insolubles dans l'eau, auxquelles M. Brodie a donné le nom d'*acide graphitique*, et qui a comme composition

$$C^{22}H^4O^{10}.$$

Sous l'action de la chaleur l'acide graphitique se décompose brusquement en donnant une poudre noire, très divisée, l'*acide pyrographitique* $C^{22}H^2O^8$, et qui diffère du précédent composé par élimination de H^2O^2.

Le graphite artificiel de la fonte se comporte comme le graphite naturel et donne des écailles jaune verdâtre (Berthelot).

L'acide pyrographitique est, par un nouveau traitement au chlorate de potasse et à l'acide nitrique, transformé en acide graphitique et produits solubles. Il en résulte, comme l'a montré M. Berthelot, qu'une suite de transformations de ce genre permet d'éliminer le graphite d'un mélange des trois variétés principales de carbone. Le diamant seul reste inaltéré, ce qui permet de l'isoler facilement.

506. **Action des composés hydrogénés.** — Le carbone n'agit pas, même aux plus hautes températures, sur l'acide chlorhydrique ni sur la plupart des composés hydrogénés des métalloïdes, l'eau et l'ammoniaque exceptées.

507. **Action de la vapeur d'eau.** — La vapeur d'eau est décomposée par le charbon au rouge. On fait passer de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine rempli de braise et chauffé dans un fourneau long

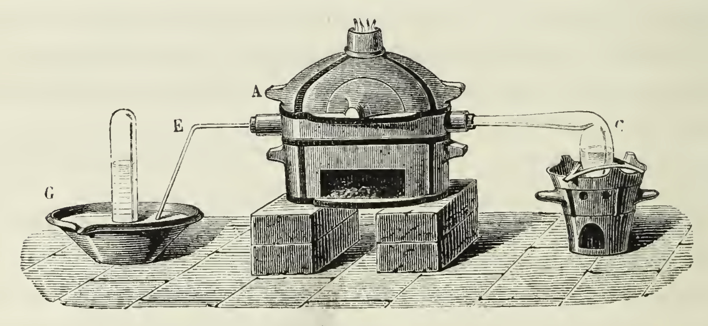


Fig. 131.

(*fig.* 131); si la température est peu élevée (rouge sombre), il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène :

$$2C + 2H^2O^2 = C^2O^4 + 4H$$

dans la proportion de 1 volume d'acide carbonique et de 2 volumes d'hydrogène. Mais si l'on porte le charbon au rouge vif, il ne se produira plus d'acide carbonique, mais de l'oxyde de carbone, et l'on obtien-

dra un mélange gazeux formé de volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone :

$$C^2 + H^2O^2 = H^2 + C^2O^2.$$

D'ordinaire, ces conditions extrêmes n'étant pas réalisées, il se produira un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, connu sous le nom de *gaz de l'eau*, dont la combustion peut être utilisée pour l'éclairage.

Ce même mélange prend naissance quand on plonge des charbons incandescents dans l'eau ; on recueille le gaz dans une large cloche en verre remplie d'eau sous laquelle on enfonce rapidement les charbons rouges.

508. **Action de l'ammoniaque.** — Si l'on fait passer un courant d'ammoniaque desséchée à travers un tube de porcelaine contenant du charbon porté au rouge, on produit du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène. En faisant passer ces deux corps à travers un tube en U refroidi, on condense le cyanhydrate d'ammoniaque, l'hydrogène se dégage :

$$2AzH^3 + 2C = AzH^3,C^2AzH + H^2.$$

Cette réaction peut s'expliquer par la tendance que possède l'azote à s'unir au carbone toutes les fois que ces métalloïdes se trouvent sous l'influence d'un corps basique.

CHAPITRE XV

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE

Les deux composés oxygénés du carbone les plus importants sont :

L'oxyde de carbone.	C^2O^2 (CO)
et l'acide carbonique.	C^2O^4 (CO^2)

Ils se forment tous deux dans la combustion du charbon dans l'air ou dans l'oxygène.

Leur formation à partir des éléments, oxygène et carbone (diamant), est accompagnée d'un dégagement de chaleur :

$C^2 + O^4 = C^2O^4$.	$+ 94^{cal}$.
$C^2 + O^2 = C^2O^2$.	$+ 25^{cal}.8$.

ACIDE CARBONIQUE

$C^2O^4 = 44$. . . . . 4 vol.

$CO^2 = 44$.

Découvert par Van Helmont (1648), il a été successivement examiné par Hales, Black et Priestley, qui en soupçonna l'existence dans l'air, mais ce fut en 1776 que Lavoisier en fit connaître la nature et en détermina la composition.

509. **Préparation.** — On l'extrait ordinairement du marbre ou de la craie, qui sont des variétés de carbonate de chaux. On introduit de petits fragments de marbre blanc dans un appareil identique à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène (*fig.* 132) et l'on remplit le flacon à moitié d'eau. On verse ensuite, par le tube droit qui traverse la tubulure du milieu, une petite quantité d'acide chlorhydrique. Il se

produit une effervescence assez vive dans le flacon, et le gaz se dégage par le tube abducteur qui plonge dans la cuve à eau. On perd les premières portions du gaz dégagé, qui contiennent tout l'air du flacon, puis on le recueille dans des éprouvettes. On peut d'ailleurs éprouver

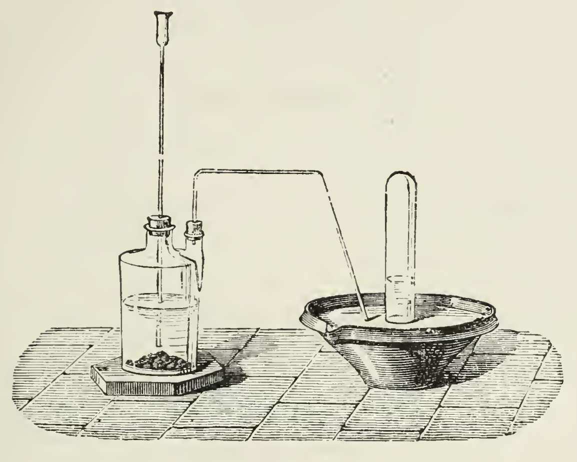


Fig. 132.

le gaz avant de le recueillir; s'il est pur, il doit être absorbé en totalité par une dissolution de potasse. Quand le dégagement se ralentit, on ajoute dans le flacon une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, et ainsi de suite. On obtient ainsi un dégagement très régulier de gaz. La formule suivante rend compte de la réaction :

$$2CaO,C^2O^4 + 2HCl = C^2O^4 + 2CaCl + H^2O^2.$$

L'acide carbonique est chassé par l'acide chlorhydrique, qui s'empare de la chaux et forme avec elle du chlorure de calcium et de l'eau.

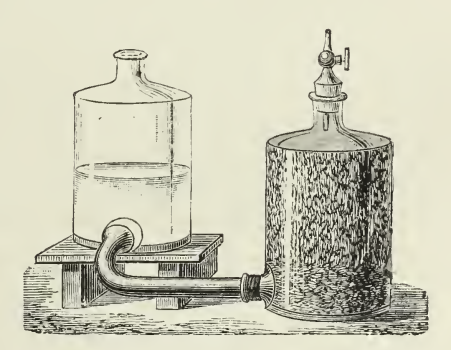


Fig. 133.

510. **Appareil continu.** — On peut disposer un appareil continu pour la préparation de l'acide carbonique sur le modèle de celui que nous avons employé pour préparer de l'hydrogène (121).

L'un des flacons (*fig.* 133) est rempli de petits morceaux de marbre

blanc disposés sur une couche de verre en fragments. Le second flacon renferme de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Cet appareil se manœuvre exactement comme l'appareil à hydrogène.

Le gaz chlorhydrique que l'acide carbonique entraîne en se dégageant, doit être arrêté par une dissolution d'un carbonate alcalin.

511. **Propriétés physiques.** — L'acide carbonique est un gaz incolore, d'une saveur aigrelette et d'une odeur légèrement vineuse. Sa densité est de 1,529. Un litre de gaz à 0° et sous la pression de 760mm, pèse donc $1,3 \times 1,529 = 1^{g},98$. Il est assez soluble dans l'eau, qui en dissout son propre volume à +15° (15). Aussi ce gaz a-t-il pu être liquéfié.

512. **Liquéfaction et solidification de l'acide carbonique.** — Faraday a démontré, le premier, qu'on pouvait liquéfier l'acide carbonique ; cette opération s'effectue facilement aujourd'hui et sur de grandes quantités de matière, à l'aide de l'appareil Thilorier, perfectionné par M. Donny.

Cet appareil (*fig.* 134) se compose de deux réservoirs résistants que l'on peut mettre en communication à l'aide d'un tube métallique muni de robinets. L'un d'eux, le générateur, est mobile autour d'un axe vertical passant par son milieu. Il porte à sa partie supérieure une ouverture assez large que l'on peut fermer hermétiquement par un bouchon à vis et qui sert à introduire les matières destinées à produire le gaz. On y met d'abord du bicarbonate de soude, de l'eau tiède (à 40°), puis un tube en cuivre en forme d'éprouvette rempli d'acide sulfurique concentré. On ferme alors l'appareil, puis on l'incline en le faisant tourner autour de son axe ; l'acide sulfurique s'écoule du tube et réagit sur le bicarbonate de soude, qu'il transforme en sulfate en dégageant l'acide carbonique.

Au bout de quelques minutes, la réaction est terminée ; on met alors le générateur en communication avec l'autre vase nommé *récipient*, qui est à la température ordinaire. Le gaz carbonique, condensé dans le générateur à 40°, se précipite rapidement dans l'espace froid que lui offre le récipient, et une partie se liquéfie. On interrompt la communication et on recommence l'opération ; l'on obtient ainsi rapidement dans le récipient deux ou trois litres d'acide carbonique liquide.

Si l'on ouvre le robinet du récipient, l'acide carbonique, qui est fortement comprimé, tend à reprendre l'état gazeux et se précipite hors de l'appareil ; mais le froid produit par l'expansion subite du gaz et par le passage de l'état liquide à l'état gazeux est tellement considérable,

qu'une portion de l'acide se trouve solidifiée. Aussi voit-on le jet d'acide carbonique produire une épaisse fumée en arrivant dans l'air. On recueille cette fumée, ou plutôt cette neige d'acide carbonique, dans une boîte circulaire, dont chaque moitié porte, suivant l'axe, un manche

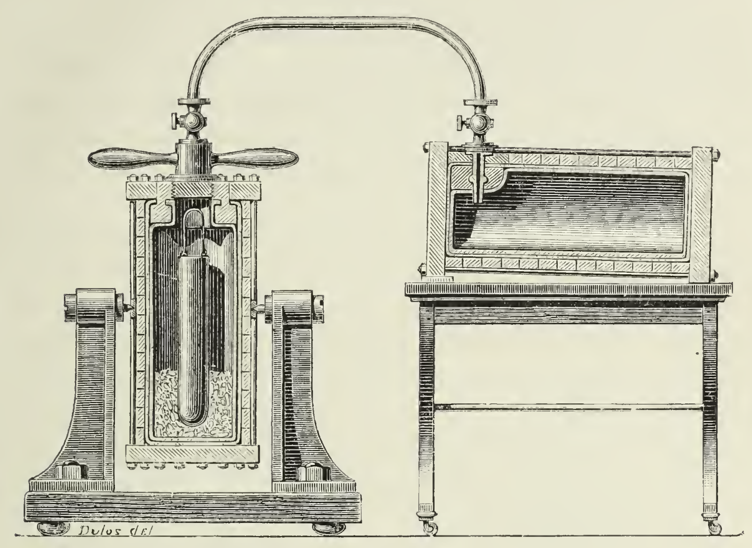


Fig. 154.

creux, et qui possède en outre une ouverture tangentielle (*fig.* 155). C'est par cette ouverture qu'on fait pénétrer le jet de gaz. Il tournoie d'abord dans la boîte et s'échappe par les deux ouvertures pratiquées suivant l'axe, après avoir déposé dans l'appareil la plus grande partie de l'acide qu'il contient. On ouvre de temps en temps la boîte, et on fait tomber la neige qu'elle contient dans un vase à parois peu conductrices, en bois par exemple. L'acide carbonique solide peut se conserver quelque temps à cet état ; aussi peut-il servir à produire des expériences très intéressantes.

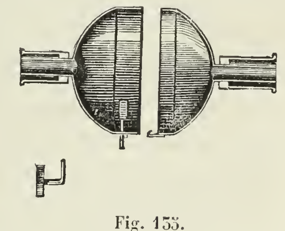


Fig. 155.

Quelques flocons de cette neige, posés sur la main, n'y produisent qu'une médiocre sensation de froid ; cela tient à ce qu'elle *ne touche pas* la peau ; mais, si on la comprimait entre les doigts, on éprouverait une sensation de froid extrêmement douloureuse. En ajoutant de l'éther à la neige d'acide carbonique, on lui permet de mouiller les corps et

l'on obtient un mélange tellement froid, qu'on peut y congeler en quelques instants de notables quantités de mercure, et amener ce métal à un état tel, qu'il peut être martelé, pendant quelques instants, avec des outils en bois qui conduisent mal la chaleur. Le mercure possède alors la malléabilité des métaux ordinaires. Le froid produit par ce mélange très volatil est de — 90°. En le plaçant sous le récipient de la machine pneumatique et en faisant le vide, on produit un froid de — 110°, qui a permis de liquéfier et de solidifier la plupart des gaz. Il n'en est en effet que cinq qui aient résisté à l'action simultanée de ce froid excessif et d'une pression même considérable : ce sont l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le bioxyde d'azote.

On obtient facilement l'acide carbonique liquide en emprisonnant dans des tubes très résistants et bien fermés, une quantité suffisante de neige d'acide carbonique qui fond peu à peu, en donnant naissance à un liquide très fluide et d'une tension de vapeur considérable, même à de basses températures, comme le fait voir le tableau suivant :

Températures.	Tensions en atmosphères.	Températures.	Tensions en atmosphères.
— 78,8	1,2	— 10	29,0
— 70,6	2,3	— 5	34,0
— 59,4	4,6	0	38,5
— 51	7,0	+ 10	45,0
— 40	11,0	+ 20	56,0
— 30	15,5	+ 30	73,0
— 21	21,5		

En refroidissant, dans le mélange d'acide carbonique solide et d'éther, un tube contenant l'acide liquide, on peut obtenir une masse transparente solide ou même cristallisée, qui est à l'acide carbonique liquide ce que la glace est à l'eau ordinaire. Cette masse fond à — 65°.

M. Loir et C. Drion ont liquéfié l'acide carbonique, en faisant arriver le gaz sec dans un tube en U entouré d'ammoniaque liquide que l'on faisait évaporer dans le vide de la machine pneumatique ; en opérant sous la pression de 3 ou 4 atmosphères, l'acide carbonique se congèle en une masse transparente qui se divise sous la pression d'une baguette de verre en cristaux d'apparence cubique, ayant 3 à 4 millimètres de côté.

Le coefficient de dilatation de l'acide carbonique liquide est bien supérieur à celui du gaz et croît très rapidement avec la température. On trouve en effet que la densité de l'acide carbonique est :

A 0°	0,923
A 10°	0,868
A 20°	0,782
A 30°	0,648

On en conclut que le coefficient de dilatation de l'acide carbonique est de :

0,00633	de 0° à 10°
0,00971	de 10° à 20°
0,02067	de 20° à 38°

tandis que celui du gaz est 0,00367 environ.

Cette singulière propriété, constatée par Thilorier et acceptée d'abord avec quelque réserve par les savants, n'est point particulière à l'acide carbonique; elle appartient, comme l'a démontré C. Drion, à tous les corps qui ne sont maintenus à l'état liquide que sous l'influence d'une pression considérable ; tous finissent par acquérir un coefficient de dilatation supérieur à celui des gaz, quand on les porte à une température suffisamment élevée au-dessus de leur point d'ébullition, sous la pression ordinaire.

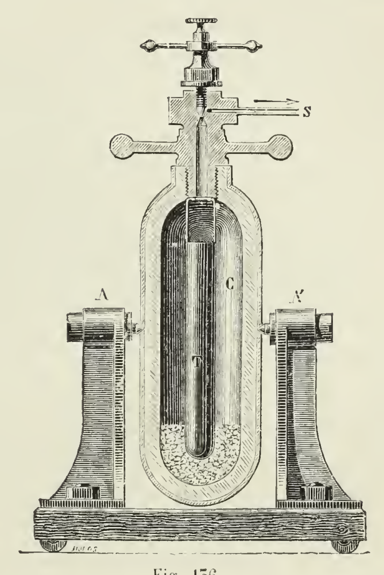


Fig. 136.

Il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau des tensions de l'acide carbonique liquide aux diverses températures pour comprendre tout le soin que l'on doit apporter à la construction des appareils destinés à la liquéfaction de ce gaz. Chacune des parties de l'appareil de M. Donny (*fig.* 136) se compose d'une chaudière en plomb, entourée d'une enveloppe de cuivre rouge, maintenue par une série d'anneaux en fer forgé, d'une grande épaisseur, serrés les uns contre les autres par des tiges en fer qui relient les deux extrémités du générateur ou du récipient. Un vase ainsi construit pourrait facilement résister à une pression de 1200 atmosphères.

513. **Propriétés chimiques.** — Le gaz carbonique est impropre à la

combustion ; une bougie allumée qu'on plonge dans une éprouvette contenant ce gaz s'y éteint aussitôt. Il est également impropre à la respiration sans être sensiblement délétère. Il rougit facilement la teinture de tournesol et trouble l'eau de chaux. Comme l'acide carbonique est plus lourd que l'air, il faut, lorsqu'on veut introduire une bougie dans une éprouvette remplie d'acide carbonique tenir en haut l'orifice de l'éprouvette. On peut encore faire l'expérience d'une manière qui met mieux en évidence la densité considérable de l'acide carbonique. Une éprouvette étant pleine de ce gaz, on l'incline au-dessus de la bougie, de manière à verser l'acide carbonique, exactement comme si l'on voulait, à l'aide de cette éprouvette, verser de l'eau ; la bougie s'éteint aussitôt.

514. **Dissociation de l'acide carbonique.** — Henri Sainte-Claire Deville faisait passer un courant d'acide carbonique pur, dans un tube étroit de porcelaine rempli de fragments de cette substance et chauffé dans un four à réverbère à la plus haute température possible. Les gaz à leur sortie du tube se rendaient dans de longs tubes remplis d'une solution de potasse où ils étaient séparés de l'excès d'acide carbonique.

Dans une expérience, l'acide carbonique sortant de l'appareil avec une vitesse de 8 litres à l'heure environ, cessait d'être complètement absorbé; il donnait dans ce temps 20 à 30^{cc} d'un gaz explosible composé d'oxygène et d'oxyde de carbone avec un peu d'azote venant du gaz carbonique.

L'acide carbonique est donc *partiellement* décomposé par la chaleur en oxyde de carbone et oxygène, et si ces gaz ne se combinent pas en arrivant dans les parties plus froides de l'appareil, cela tient évidemment à la difficulté avec laquelle leur mélange s'enflamme lorsqu'il est disséminé dans une grande masse d'un gaz inerte tel que l'acide carbonique.

Toutes les matières avides d'oxygène facilitent singulièrement cette décomposition et peuvent la rendre complète en s'emparant de l'oxygène à mesure qu'il prend naissance. C'est ce que nous allons voir dans l'action du charbon et de l'hydrogène sur l'acide carbonique.

Une série d'étincelles électriques produit le même effet que la chaleur.

515. **Action du charbon.** — Si l'on fait passer lentement un courant d'acide carbonique à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de braise et chauffé au rouge dans un fourneau long, on ne

recueille à l'autre extrémité du tube que de l'oxyde de carbone (*fig.* 137). La moitié de l'oxygène de l'acide carbonique se combine avec une quantité de charbon égale à celle qui existait dans le gaz employé, et il en résulte un volume d'oxyde de carbone exactement double du volume gazeux primitif :

$$C^2O^4 + 2C = 2C^2O^2.$$

On comprend alors pourquoi, dans les fourneaux qui contiennent une couche épaisse de charbon, il ne se dégage à la partie supérieure que de l'oxyde de carbone. L'acide carbonique qui se forme à la partie inférieure du fourneau par laquelle arrive l'air, forcé de traverser une colonne plus ou moins haute de charbon rougi, doit se transformer en

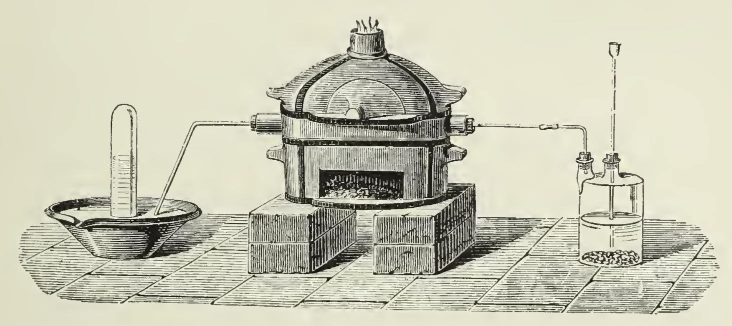


Fig. 137.

oxyde de carbone, qui vient brûler avec sa flamme bleue caractéristique au sortir de l'appareil, s'il rencontre l'air extérieur. Cette transformation est accompagnée d'un refroidissement considérable de la masse de charbon où elle s'effectue.

516. **Action de l'hydrogène.** — L'hydrogène décompose aussi très facilement l'acide carbonique à l'aide de la chaleur; si l'on fait passer un mélange à volumes égaux des deux gaz à travers un tube porté au rouge, on obtient de la vapeur d'eau et un volume d'oxyde de carbone égal à celui de l'acide employé :

$$C^2O^4 + H^2 = C^2O^2 + H^2O^2.$$

517. **Action des autres métalloïdes.** — Le phosphore, le bore, le silicium ramènent au rouge l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone. Ils peuvent même le décomposer plus complètement si on les fait

réagir sur un carbonate. Ainsi le phosphore et le carbonate de chaux donnent un mélange de phosphate de chaux et de carbone, en réagissant au rouge. Le silicium produit une réaction analogue (388).

518. **Synthèse de l'acide carbonique.** — L'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène. Lavoisier et Davy ont établi ce fait en brûlant du carbone pur dans un ballon rempli d'oxygène sur le mercure (*fig.* 158). Le charbon était enflammé par les rayons solaires concentrés par une lentille puissante. — A quelque moment que l'on arrête la combustion, le volume gazeux, après refroidissement, est resté sensiblement invariable. Il importe d'arrêter la combustion avant que tout l'oxygène ne soit transformé en acide carbonique; car si on continuait à chauffer le charbon il se produirait aux dépens de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone (515) et le volume gazeux augmenterait[1].

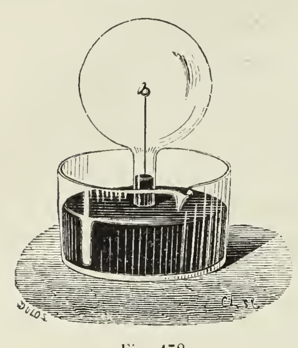


Fig. 158.

On peut aussi déduire de cette expérience la composition en poids de l'acide carbonique. En effet, dans un volume d'acide carbonique

qui pèse	1,5290
il y a un volume d'oxygène pesant	1,1056
Il reste donc un poids de carbone égal à	0,4234

d'où l'on peut déduire la composition en centièmes :

Carbone	27,6
Oxygène	72,4
	100,0

519. **Méthode de MM. Dumas et Stas.** — La méthode suivante donne des résultats bien plus exacts :

[1] Le volume d'acide carbonique obtenu est un peu plus petit que le volume d'oxygène employé. Cela provient de ce que, l'acide carbonique étant un gaz plus compressible que l'oxygène, ce dernier, en se transformant, doit nécessairement diminuer de volume. La composition en poids, déduite de l'hypothèse que l'acide carbonique renferme son volume d'oxygène, doit donc donner une proportion un peu trop forte de carbone.

On fait passer sur du diamant ou du graphite porté au rouge un courant d'oxygène pur et sec (*fig.* 159). Il se produit de l'acide carbonique que l'on absorbe dans des tubes contenant de la potasse; leur augmentation de poids donne la quantité d'acide carbonique formé; le carbone contenu dans une nacelle de platine est pesé, avant et après l'expérience : la différence donne le poids de carbone qui est contenu dans l'acide carbonique; l'oxygène s'obtient par différence. On trouve ainsi :

Carbone.	27,27
Oxygène.	72,73
	100,00

Voici maintenant quelques détails sur cette expérience capitale :

Le diamant et le graphite contiennent une petite quantité d'hydro-

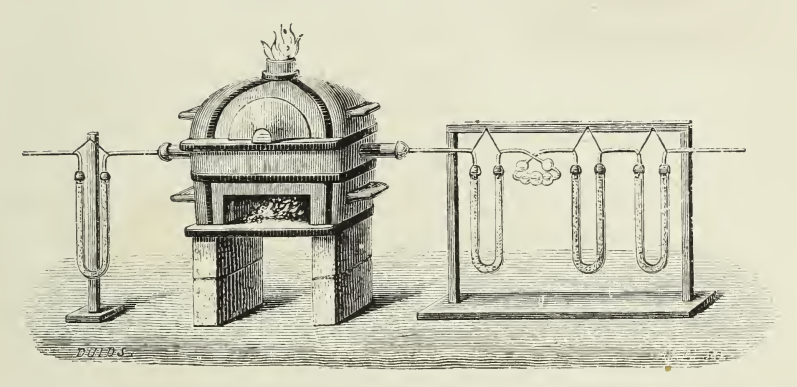


Fig. 159.

gène; de là, production d'eau qui augmenterait le poids des tubes à potasse, si l'on ne faisait précéder ceux-ci d'un tube à ponce sulfurique destiné à arrêter l'humidité. Un autre tube desséchant, placé à l'arrivée de l'oxygène, indique, par l'invariabilité de son poids, que ce gaz est bien sec. Enfin, comme il se produit toujours un peu d'oxyde de carbone lors de la combustion du carbone, même dans l'oxygène, on a placé à la partie antérieure du tube une colonne d'oxyde de cuivre qui transforme ce gaz en acide carbonique. Sans cette précaution, une portion du carbone s'échapperait sous forme gazeuse, sans pouvoir être absorbée par la potasse. Soit maintenant p la perte de poids de la nacelle, π le poids de l'eau formée (il est toujours extrêmement petit), et P le poids de l'acide carbonique recueilli ; il est clair que ce poids P

contient $p - \frac{\pi}{9}$ de carbone, et par conséquent $P - \left(p - \frac{\pi}{9}\right)$ d'oxygène.

On a trouvé ainsi pour la composition de l'acide carbonique

Carbone	27,27
Oxygène	72,73
	100,00

En calculant le poids de carbone qui se combine avec 16 d'oxygène, on trouve le nombre 6 que l'on a pris comme équivalent du carbone.

En posant donc $C = 6$ la formule la plus simple sera CO^2 correspondant à 2 volumes.

520. **Formule de l'acide carbonique.** — L'acide carbonique est un acide bibasique; on doit donc lui attribuer la formule C^2O^4 qui correspond à 4 volumes. La formule du carbonate de chaux doit alors s'écrire $2CaO,C^2O^4$ et celle du bicarbonate de soude NaO,HO,C^2O^4.

521. **État naturel.** — A l'état de combinaison, l'acide carbonique est très répandu dans la nature; il forme en effet de nombreux et importants carbonates qui seront examinés plus tard; on le trouve aussi à l'état de liberté.

L'air en contient toujours dans la proportion de 5/10000; toutes les eaux en contiennent en dissolution. La respiration des animaux, la combustion, la fermentation, la décomposition des matières organiques dans le sol sont autant de sources abondantes de ce gaz. La quantité d'acide carbonique qui provient du sol est tellement considérable dans certains lieux que l'air y devient irrespirable. Citons la grotte du Chien, près de Pouzzole, dans laquelle un chien ne peut pénétrer sans être asphyxié, tandis qu'un homme n'y éprouve aucun effet fâcheux. On se rendra compte de ce fait singulier si l'on remarque, qu'en vertu de son poids spécifique considérable, l'acide carbonique qui se dégage du sol tend à couler vers les parties basses où il peut s'accumuler en couches plus ou moins épaisses, dans l'intérieur desquelles la vie est impossible, tandis qu'au-dessus l'air reste propre à entretenir la respiration. Il arrive souvent, pour la même cause, que les caves où la circulation de l'air n'est pas suffisamment active se remplissent d'acide carbonique; de là les asphyxies qui s'y produisent quand on y pénètre sans précaution.

Il est toujours facile de reconnaître si une atmosphère viciée par l'acide carbonique est irrespirable. Il suffit d'y descendre une bougie allumée; elle s'éteint quand elle arrive dans une couche riche en acide

carbonique, mais où la proportion de ce gaz est encore insuffisante pour produire l'asphyxie. Lors même que l'on tiendrait la bougie à la main, il serait toujours impossible de rétrograder sans danger. Il faut alors assainir l'atmosphère avant d'y pénétrer de nouveau. Pour cela, à l'ouverture de la cave, on disposera un bon fourneau dans le cendrier duquel on engage l'extrémité d'un long tuyau que l'on fait plonger le plus possible dans l'intérieur de la cave; l'air irrespirable sera ainsi *appelé* à l'extérieur par le tirage du fourneau et sera remplacé peu à peu par de l'air pur.

S'il s'agissait de porter secours à une personne asphyxiée dans une telle atmosphère, il faudrait employer des moyens rapides. Le plus efficace consiste à y injecter de l'eau ammoniacale, qui s'empare de l'acide carbonique, mais, même après cela, il faut encore descendre avec une bougie allumée afin de reconnaître si tout danger imminent a disparu.

On peut s'étonner, d'après l'énumération que nous venons de faire des sources qui déversent dans l'air des torrents d'acide carbonique, de voir ce gaz contenu en si petite quantité dans l'atmosphère; mais il faut remarquer que les plantes respirent à l'inverse des animaux, c'est-à-dire qu'elles absorbent pendant le jour de l'acide carbonique et dégagent de l'oxygène; pendant la nuit, elles exhalent de l'acide carbonique comme les animaux, en absorbant l'oxygène de l'air; mais leur respiration, bien plus active pendant le jour, leur permet en définitive de fixer du charbon et de restituer à l'air l'oxygène que les animaux avaient absorbé. On s'explique aussi comment les animaux inférieurs, qui vivent en si grand nombre dans le sein de la mer, y trouvent le carbonate de chaux dont ils ont besoin pour sécréter l'enveloppe solide qui les entoure. Par l'acide carbonique qu'elle dissout, l'eau enlève constamment au sol du carbonate de chaux pour le porter dans l'Océan, où des myriades d'animaux s'en emparent, le transforment en coquilles ou en tests qui s'accumulent les uns sur les autres, comme ceux des coraux et des polypiers, et forment les récifs et les îles madréporiques que l'on rencontre si fréquemment dans l'océan Austral.

Mais ce qui limite surtout et rend sensiblement constante la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air, c'est la dissociation de l'énorme quantité de bicarbonate de chaux tenue en solution dans l'eau de mer[1]. Ce bicarbonate ne se dissocie pas également, il est vrai, en tous les

[1] Il y a 15 à 20 fois plus d'acide carbonique dans l'océan que dans l'atmosphère.

points du globe, il émet plus d'acide carbonique dans les mers équatoriales que dans les mers polaires, mais les mouvements incessants et rapides de l'air en répartissent sensiblement la même quantité en tous les points du globe. La petite quantité d'acide carbonique contenue dans l'atmosphère, est corrélative de la faible tension de dissociation du bicarbonate de chaux aux températures équatoriales, et en donne une mesure approchée.

La petite quantité d'ammoniaque normalement contenue dans l'air tient également à la faible tension ammoniacale d'une solution très étendue, comme l'est l'eau des mers.

522. **Usages.** — L'usage le plus important de l'acide carbonique est dans l'emploi qu'on en fait aujourd'hui pour la fabrication de l'eau de Seltz ou en général des eaux mousseuses. On sait que 1 litre d'eau dissout à 15°, sous la pression de l'atmosphère, 1 litre d'acide carbonique; si on effectue cette dissolution à 2, 3 ou quatre atmosphères de pression, la quantité de gaz dissoute sera 2, 3 ou 4 fois plus considérable; si l'on vient à exposer à l'air une pareille dissolution, l'acide carbonique se dégagera en partie avec effervescence.

OXYDE DE CARBONE

$C^2O^2 = 28$. . . . . 4 vol.

$CO = 28$.

523. **Circonstances de la formation.** — 1° L'oxyde de carbone prend naissance dans la combustion incomplète du charbon. Nous avons vu (515) que l'acide carbonique passant sur du charbon chauffé au rouge se transformait en oxyde de carbone ; mais cette réaction qui nécessiterait l'emploi d'un appareil assez compliqué, n'est pas applicable à la préparation de ce gaz, dans les laboratoires.

2° Il se dégage de l'oxyde de carbone quand on chauffe dans une cornue en grès un mélange de charbon et de carbonate de chaux ou de carbonate de baryte. Il s'en produit également lorsqu'on calcine un mélange de charbon et d'oxyde de zinc. Ces diverses réactions sont représentées par les formules :

$$2CaO,C^2O^4 + 2C = 2CaO + 2C^2O^2$$
$$2BaO,C^2O^4 + 2C = 2BaO + 2C^2O^2$$
$$2ZnO + 2C = 2Zn + C^2O^2.$$

En un mot, tous les carbonates ou tous les oxydes que le charbon ne

réduit qu'à une température élevée donneront de l'oxyde de carbone, si on les chauffe avec ce corps; si la réduction avait lieu à une basse température, il se produirait de l'acide carbonique. C'est ce qui arrive quand on chauffe de l'oxyde de mercure avec du charbon ou de l'oxyde de cuivre fin avec du charbon très divisé.

524. **Préparation.** — Pour préparer l'oxyde de carbone pur dans les laboratoires on aura recours à la décomposition par l'acide sulfurique de l'acide oxalique ou d'un cyanure.

1° *Par l'acide sulfurique et l'acide oxalique.*

On introduit dans un petit ballon 10 grammes d'acide oxalique et

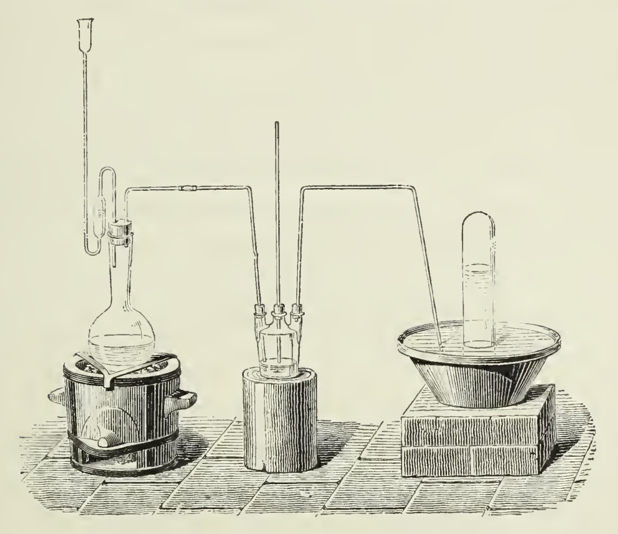


Fig. 140.

60 grammes d'acide sulfurique concentré (fig. 140); le ballon est muni d'un tube de sûreté et d'un tube recourbé qui plonge dans un flacon laveur contenant de la potasse. De là le gaz se rend dans une cuve à eau.

On chauffe le ballon; l'acide oxalique se dissout d'abord dans l'acide sulfurique, puis de nombreuses bulles de gaz commencent à apparaître; il faut alors diminuer le feu, car l'opération continue d'elle-même pendant un certain temps; on chauffera seulement pour la terminer[1]. Voici l'explication de cette réaction. L'acide oxalique cris-

[1] L'oxyde de carbone, ainsi préparé, contient toujours un peu d'acide carbonique, dont la présence peut se démontrer par l'eau de chaux. Il faudra donc introduire un

tallisé ($C^4H^2O^8,2H^2O^2$) peut être envisagé comme une combinaison d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'eau ; l'acide sulfurique, en lui enlevant les éléments de l'eau, détermine la séparation de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone qui se dégagent ensemble; mais, en traversant la potasse, l'acide carbonique se dissout ; il ne reste donc plus que de l'oxyde de carbone. La formule suivante exprime ce dédoublement de l'acide oxalique :

$$C^4H^2O^8,2H^2O^2 = C^2O^4 + C^2O^2 + 3H^2O^2.$$

Si, dans l'opération précédente, on substituait à l'acide oxalique l'acide formique, il ne se dégagerait que de l'oxyde de carbone. L'acide sulfurique s'emparant des éléments de l'eau, on a en effet

$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2.$$

Mais l'acide formique est d'un prix trop élevé pour qu'on puisse songer à utiliser couramment cette réaction si simple.

2° *Par l'acide sulfurique et le ferrocyanure de potassium.*

On obtient encore très commodément l'oxyde de carbone en chauffant le cyanure jaune de potassium cristallisé et pulvérisé avec 8 à 10 fois son volume d'acide sulfurique concentré ; on chauffe jusqu'à liquéfaction complète du mélange, et l'on arrête les traces d'acide cyanhydrique qui se forment dans cette réaction en faisant passer le gaz à travers une dissolution de potasse.

La théorie de la réaction est la suivante : les cyanures chauffés avec l'acide sulfurique contenant une certaine quantité d'eau fixent les éléments de quatre équivalents d'eau et donnent naissance à des sulfates d'ammoniaque et de la base du cyanure, en même temps qu'à de l'oxyde de carbone :

$$2(MC^2Az) + 2(S^2O^6,H^2O^2) + 2H^2O^2 = 2MO,S^2O^6 + 2AzH^4O,S^2O^6 + 2C.$$

Il en est de même du cyanure jaune, qui est un cyanure double de potassium et de fer ; il donne alors des sulfates de potasse, de fer et d'ammoniaque et de l'oxyde de carbone :

$$2[K^2Fe(C^2Az)^3] + 3H^2O^2 + 6(S^2O^6,H^2O^2) + 3H^2O^2 = 3(2AzH^4O,S^2O^6) + 2FeO,S^2O^6 + 6C^2O^2.$$

petit fragment de potasse dans chaque éprouvette et agiter avec un peu d'eau, pour enlever tout l'acide. Le gaz qui reste après cette opération est parfaitement pur.

La réaction de l'acide sulfurique sur les cyanures doit être rapprochée de celle qu'il exerce sur l'acide formique. L'acide cyanhydrique peut fixer les éléments de 4 équivalents d'eau pour former du formiate d'ammoniaque :

$$HC^2Az + 2H^2O^2 = AzH^4O,C^2HO^3.$$

Cette réaction se produit surtout en présence des acides (589). Il est donc naturel de voir l'acide sulfurique convenablement concentré donner naissance à du sulfate d'ammoniaque, et aux éléments de l'acide formique, c'est-à-dire de l'oxyde de carbone et de l'eau, en agissant sur les cyanures.

525. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore, dont la densité est 0,967 ; peu soluble dans l'eau. Sans action sur la teinture de tournesol ; ne trouble pas l'eau de chaux.

L'oxyde de carbone, considéré comme un gaz permanent jusqu'à ces dernières années, a été liquéfié et peut-être même solidifié par M. Cailletet (décembre 1877). Le gaz comprimé à 300 atmosphères et maintenu à — 29° au moyen de l'acide sulfureux liquide, dans l'appareil Cailletet conservait encore l'état gazeux. Mais une détente brusque fit apparaître immédiatement un brouillard intense, indice de la liquéfaction ou de la solidification du gaz.

526. **Propriétés chimiques.** — Gaz combustible ; il brûle à l'air avec une flamme bleue caractéristique en donnant naissance à de l'acide carbonique que l'on reconnaît par l'eau de chaux ; il est facilement absorbé par une dissolution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre (F. Leblanc). Il forme avec ce chlorure une combinaison cristallisée que la chaleur détruit facilement en en dégageant l'oxyde de carbone. M. Berthelot attribue à ce composé la formule probable

$$2Cu^2Cl,C^2O^2,2H^2O^2.$$

L'oxyde de carbone est absorbé par le protochlorure de platine chauffé à 250° — 300° et forme trois composés étudiés par M. Schützenberger :

$$2PtCl,C^2O^2$$
$$2PtCl,2C^2O^2$$
$$4PtCl,3C^2O^2.$$

L'oxyde de carbone est un réducteur puissant ; il réduit à froid les

sels d'or ; à une température plus ou moins élevée, il s'empare de l'oxygène de la plupart des oxydes et les ramène à l'état métallique en se transformant en acide carbonique. C'est de cette manière que l'oxyde de fer est réduit dans les hauts fourneaux. Le charbon que l'on mélange aux minerais métalliques, dans les opérations industrielles, ne sert qu'à développer la chaleur nécessaire à la fusion des métaux et à produire l'oxyde de carbone qui les réduit.

La potasse hydratée absorbe lentement l'oxyde de carbone vers 100°, en produisant du formiate de potasse par une simple addition des éléments de l'eau à l'oxyde de carbone (Berthelot)

$$KO,HO + C^2O^2 = KO,C^2HO^3$$

Formiate de potasse.

527. **Dissociation de l'oxyde de carbone.** — Lorsqu'on fait passer de l'oxyde de carbone dans l'appareil qui a servi à mettre en évidence la dissociation de l'acide chlorhydrique (389), on constate qu'à une haute température, le tube refroidi se recouvre d'un dépôt de charbon et qu'il se dégage un peu d'acide carbonique. L'oxyde de carbone s'est donc décomposé en charbon, dont une partie condensée sur le tube froid échappe à toute réaction ultérieure et en oxygène qui s'est combiné dans des parties relativement plus froides de l'appareil avec une quantité correspondante d'oxyde de carbone.

528. **Propriétés toxiques de l'oxyde de carbone.** — L'oxyde de carbone n'est pas seulement irrespirable, mais c'est un poison extrêmement violent. Pendant longtemps on a attribué à l'acide carbonique un rôle actif dans les asphyxies par le charbon. M. F. Leblanc a fait voir que les principaux effets sont dus à l'oxyde de carbone. Ainsi, un chien meurt plus rapidement asphyxié dans une atmosphère contenant 3 ou 4 pour 100 d'acide carbonique provenant de la combustion du charbon que dans une atmosphère renfermant 30 ou 40 pour 100 d'acide carbonique pur ; c'est que la combustion du charbon donne toujours de l'oxyde de carbone ; nous le voyons brûler en partie au-dessus du fourneau avec sa flamme bleue, mais une portion se répand dans l'air avec l'acide carbonique et y produit des effets d'autant plus à craindre qu'il ne ressemble pas aux autres gaz délétères, que leur odeur permet toujours de reconnaître avant même qu'ils soient dans l'air en proportion suffisante pour y être dangereux.

Un centième ou un centième et demi d'oxyde de carbone rend l'air mortel ; il faut donc éviter avec soin les causes qui peuvent produire

ce gaz dans nos appartements. On doit, par suite, éviter de fermer la clef des poêles lorsqu'ils sont bien allumés; la suppression du tirage détermine nécessairement la production d'oxyde de carbone, qui se répandra dans l'appartement et y causera un véritable empoisonnement. On doit également proscrire l'usage des braseros ou foyers remplis de charbon allumé que l'on place au milieu des chambres; car ils y déversent constamment de l'oxyde de carbone.

L'asphyxie par l'oxyde de carbone est ordinairement précédée de violents maux de tête, de nausées et de vertiges; si l'on a soin d'ouvrir les portes et les fenêtres dès que l'on ressent ces symptômes, il est rare que l'indisposition persiste longtemps ; en tout cas, tout danger immédiat disparaît. On ne doit pas craindre de pénétrer dans une chambre où une personne vient d'être asphyxiée, pourvu que l'on prenne rapidement la précaution que nous venons d'indiquer. Le retour de l'air extérieur sera toujours le premier moyen à employer pour combattre les effets de l'oxyde de carbone; il suffira seul, si les fonctions de la respiration s'exercent encore avec quelque intensité.

Claude Bernard a montré que, dans l'asphyxie par l'oxyde de carbone, ce gaz est fixé par les globules du sang, qui deviennent dès lors incapables d'absorber l'oxygène. Il s'est formé une combinaison cristallisée et stable d'oxyde de carbone et d'hémoglobine.

529. **Composition.** — On la détermine en introduisant dans un eudiomètre 100 volumes d'oxyde de carbone et 50 volumes d'oxygène; après le passage de l'étincelle, il reste 100 volumes d'acide carbonique. On sait que 100 volumes d'acide carbonique contiennent 100 volumes d'oxygène, par conséquent 100 volumes d'oxyde de carbone n'en renferment que 50 volumes. Il en résulte que :

Dans un volume d'oxyde de carbone pesant.	0,9670
Il y a 1/2 volume d'oxygène, qui pèse.	0,5528
D'où l'on déduit pour le poids du carbone.. .	0,4142

La composition de l'oxyde de carbone, en centièmes, calculée d'après ces nombres, est :

Carbone.	42,83
Oxygène.	57,17
	100,00

On la déduit également, et avec plus d'exactitude, de celle de l'acide carbonique (519), puisqu'on sait que l'oxyde de carbone contient,

pour la même quantité de carbone, la moitié de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique ; 6 de carbone s'unissent donc à 8 d'oxygène pour former ce corps.

530. **Densité théorique de la vapeur de carbone.** — On peut déduire de ces expériences la densité de la vapeur de carbone, en admettant que l'oxyde de carbone et l'acide carbonique suivent les lois de Gay-Lussac relatives à la combinaison des gaz. On peut supposer que, dans 1 litre d'oxyde de carbone, il y a 1/2 litre de vapeur de carbone combinée, sans condensation, avec 1/2 litre d'oxygène ; il y aura alors, dans un litre d'acide carbonique, 1/2 litre de vapeur combinée à 1 litre d'oxygène, suivant la loi de condensation ordinaire. Rien n'empêcherait d'admettre que 1 litre d'oxyde de carbone contienne 1 litre de vapeur de carbone combinée à 1/2 litre d'oxygène, mais cette supposition ne s'accorderait plus avec la composition de l'acide carbonique, car il faudrait supposer que 1 litre de cet acide contient 1 litre d'oxygène combiné à 1 litre de vapeur de carbone ; ce qui n'est pas habituel. On préfère donc la première hypothèse, et l'on admet que :

1 volume d'oxyde de carbone pesant.	0,9670
contient 1/2 volume d'oxygène pesant.	0,5528
et 1/2 volume de vapeur de carbone pesant.	0,4142

Par conséquent, la densité de la vapeur de carbone est représentée par le nombre 0,8284.

La formule de l'oxyde de carbone se représente par C^2O^2 correspondant à 4 volumes ; si, dans toutes les formules des composés oxygénés, nous convenons que O représente 1 volume, C devra donc également représenter 1 volume.

ACIDE CHLOROXYCARBONIQUE

$C^2O^2Cl^2$. . . . . 4^vol^.

$COCl^2$.

531. Si l'on expose aux rayons solaires un mélange à volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone, le volume se réduit à moitié, et il se forme un composé gazeux qu'on appelle *acide chloroxycarbonique*, pour rappeler qu'il ne diffère de l'acide carbonique que par le remplacement d'un équivalent d'oxygène par un équivalent de chlore. On

le condense facilement en un liquide dont la densité à 0° est 1,432, et qui bout à 8°,2 sous la pression de 756mm. Sa densité à l'état gazeux est 3,51. Corps d'une odeur extrêmement suffocante, qui provoque le larmoiement; l'eau le décompose en acide carbonique et acide chlorhydrique :

$$C^2O^2Cl^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + 2HCl;$$

mais il n'attaque pas le mercure. Les métaux ne le décomposent qu'à une température élevée, en donnant un chlorure et de l'oxyde de carbone; les oxydes, et surtout la potasse, la soude, le décomposent plus facilement en produisant un mélange de chlorure et de carbonate. C'est, avec l'acide chlorosulfurique, un exemple de corps résultant de l'union de volumes égaux de deux gaz, avec condensation de moitié.

L'acide chloroxycarbonique prend encore naissance dans d'autres circonstances. Ainsi M. Hoffmann l'a obtenu en faisant passer un courant d'oxyde de carbone dans du perchlorure d'antimoine chauffé. L'action de l'oxyde de carbone sur les chlorures de plomb ou d'argent chauffés au rouge en produit également. Mais ces diverses réactions ne fournissent pas un moyen bien commode de préparer ce corps.

CHAPITRE XVI

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU CARBONE. — DÉRIVÉS CHLORÉS GAZ DE L'ÉCLAIRAGE

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU CARBONE.

532. Le carbone forme avec l'hydrogène un grand nombre de composés, mais leur étude appartient plutôt à la chimie organique qu'à la chimie minérale; nous étudierons seulement ici

le protocarbure d'hydrogène.	C^2H^4 (CH^4)
le bicarbure.	C^4H^4 (C^2H^4)
et l'acétylène	C^4H^2 (C^2H^2)

Ce sont les premiers termes de trois séries de carbures *homologues* qui, sous le volume quatre, sont représentés par les formules générales

$$C^{2n}H^{2n+2} \qquad C^{2n}H^{2n} \qquad C^{2n}H^{2n-2}$$

Si l'on fait successivement $n=1, 2, 3.....$ on obtiendra les différents termes de ces séries, chacun d'eux différant de celui qui le précède immédiatement par l'addition de C^2H^2.

Pour $n=1$, on obtiendra, dans la 1re série, le terme C^2H^4; dans la seconde série, le terme correspondant C^2H^2 n'existe pas. Les deux premiers termes des deux autres séries s'obtiendront pour la valeur $n=2$, C^4H^4 et C^4H^2.

A partir du carbone (diamant) et de l'hydrogène, on aurait pour leurs chaleurs de formation :

$C^4 + H^2 = C^4H^2$.	$-$ 61cal,0
$C^4 + H^4 = C^4H^4$.	$-$ 15cal,4
$C^2 + H^4 = C^2H^4$.	$+$ 18cal,5

L'acétylène est le seul carbure qui ait été obtenu à partir des éléments libres, dans l'arc électrique (553).

Les deux autres prendront naissance dans la fixation directe de l'hydrogène sur le précédent, sous l'action de la chaleur,

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

et la réaction sera accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+ 45^{cal},6$;

$$C^4H^4 + H^4 = 2(C^2H^4),$$

réaction qui est accompagnée, pour chaque équivalent de protocarbure d'hydrogène, d'un phénomène thermique de $+26^{cal},2$.

ACÉTYLÈNE

$C^4H^2 = 26$. . . . . 4^{vol}.

$C^2H^2 = 26$.

Lorsque, pour préparer le potassium, on décompose par la chaleur le mélange de carbonate de potasse et de charbon, les vapeurs métalliques entraînent avec elles une matière noire qui, traitée par l'eau, a fourni à Edmond Davy l'acétylène. La matière noire est un acétylure de potassium. Mais c'est M. Berthelot qui, après avoir effectué la synthèse de l'acétylène et montré sa présence constante dans les produits de la décomposition des matières organiques par la chaleur, a fait connaître ses propriétés chimiques essentielles.

553. **Circonstances de sa formation.** — 1° L'acétylène prend naissance quand on fait éclater l'arc électrique entre deux pointes de charbon dans un courant d'hydrogène. La figure 141 montre la disposition de l'appareil. Dans le ballon O circule un courant d'hydrogène sec; le gaz, au sortir du ballon, traverse une solution ammoniacale de chlorure cuivreux contenue dans un flacon R. On voit s'y former un dépôt rougeâtre d'*acétylure cuivreux* (559).

2° Il se forme de l'acétylène quand on décompose par la chaleur l'alcool, l'éther et, d'une façon générale, la plupart des matières organiques. Lorsqu'on dirige, par exemple, des vapeurs d'éther dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, les gaz résultant de la décomposition, en passant dans la dissolution de sous-chlorure de cuivre ammoniacal, y forment un dépôt d'acétylure cuivreux.

La distillation sèche de la houille (préparation du gaz d'éclairage)

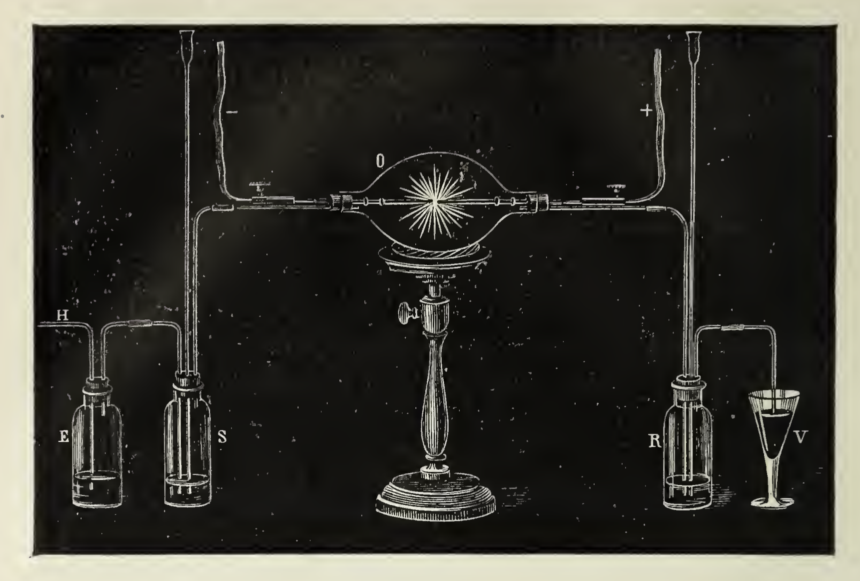


Fig. 141.

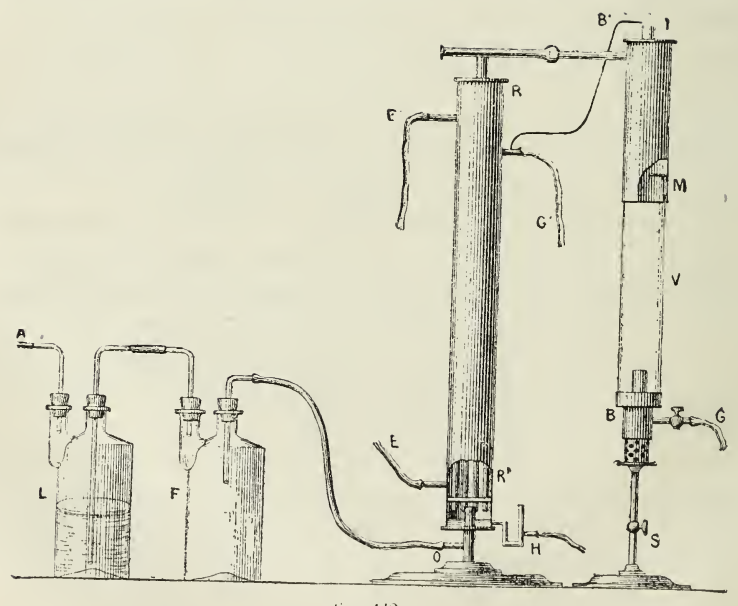


Fig. 142.

fournit, entre autres produits carburés, de l'acétylène, dont on manifes-

tera la présence en faisant barboter le gaz d'éclairage dans le réactif cuivreux.

3° La combustion incomplète des matières organiques fournit également de l'acétylène. Si l'on verse au fond d'une éprouvette longue et étroite quelques gouttes d'éther et une petite quantité du réactif cuivreux, et qu'on enflamme le mélange d'air et de vapeur d'éther en inclinant l'éprouvette, et la faisant tourner entre les doigts, de façon à faire couler le réactif contre les parois, on voit se former le précipité rouge caractéristique d'acétylure cuivreux.

La combustion incomplète du gaz d'éclairage constitue le meilleur moyen de se procurer de l'acétylure cuivreux en grande quantité. La disposition expérimentale suivante (*fig.* 142), due à M. Jungfleisch, est la plus avantageuse. Un brûleur à gaz B est surmonté d'une longue cheminée en verre V; par les petites ouvertures qui sont à la base de ce brûleur, on fait arriver de l'air au moyen d'une aspiration produite en A, et la combustion incomplète a lieu en V. Les gaz de la combustion, débarrassés de l'eau qui se condense dans le réfrigérant RR', et dans le flacon vide F, traversent la solution cuivreuse du flacon L où se dépose l'acétylure cuivreux.

534. **Préparation.** — Pour préparer l'acétylène, on introduit dans un petit ballon l'acétylure de cuivre humide et de l'acide chlorhydrique ordinaire. On chauffe et l'acétylène est recueilli sur le mercure (539).

$$(C^4HCu^2)O,HO + 2HCl = 2CuCl + 2H^2O^2 + C^4H^2.$$

535. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore, doué d'une odeur désagréable. Sa densité est 0,91, c'est-à-dire 13 fois celle de l'hydrogène. L'équivalent en poids 26 correspond donc à 4 volumes.

L'eau en dissout environ son volume à la température ordinaire. Il est plus soluble dans l'alcool.

L'acétylène a été liquéfié par M. Cailletet (1877) en le comprimant et le refroidissant dans son appareil à

+ 1°	sous la pression de..	48^{atm}.
10°	—	63
18°	—	83
25°	—	94
31°	—	103

L'acétylène liquéfié est un liquide incolore, extrêmement mobile, plus léger que l'eau.

536. **Action de la chaleur et des étincelles électriques.** — La chaleur rouge décompose l'acétylène en charbon et hydrogène. Mais la réaction demeure incomplète. Les étincelles électriques en opèrent également la destruction incomplète, limitée par la réaction inverse du carbone sur l'hydrogène (synthèse de l'acétylène, 532).

Bien que l'acétylène soit formé à partir des éléments avec une absorption de chaleur de — $61^{cal},0$, la décomposition de ce gaz dans les circonstances ci-dessus indiquées n'est pas explosive. Elle le de-



Fig. 145.

vient, lorsqu'on fait éclater au sein de ce gaz une petite cartouche de fulminate de mercure. Il se produit une violente explosion et les parois de l'éprouvette se tapissent de noir de fumée; le résidu gazeux est de l'hydrogène pur :

$$\underset{4^{vol}.}{C^4H^2} = C^4 + \underset{4^{vol}.}{H^2}.$$

Le carbone mis a nu dans cette réaction est presque entièrement du carbone amorphe, à peine contient-il une trace de graphite (505) (Berthelot).

L'action ménagée de la chaleur sur l'acétylène fournit des produits de condensation, des polymères $(C^4H^2)^n$ (Berthelot).

En effet, si on chauffe ce gaz au rouge sombre, dans une cloche courbe en verre vert, sur le mercure (*fig.* 143), le volume gazeux diminue et l'on voit apparaître des produits liquides qui se condensent à la partie inférieure de la cloche, et dont la majeure partie est formée par de la benzine

$$(C^4H^2)^3 = C^{12}H^6.$$

557. **Propriétés chimiques.** — L'acétylène brûle avec une flamme fuligineuse en donnant de l'acide carbonique et de l'eau.

En présence d'un excès d'oxygène on aurait

$$C^4H^2 + 10O = 2C^2O^4 + H^2O^2;$$

4 volumes d'acétylène exigent donc, pour brûler complètement, 10 volumes d'oxygène, et il en résulte 8 volumes d'acide carbonique. La combustion du mélange fait dans ces proportions est accompagnée d'une explosion violente.

L'acétylène se combine directement avec l'hydrogène, l'azote, le chlore, le brome et l'iode.

Lorsqu'on chauffe au rouge sombre l'acétylène et l'hydrogène dans une cloche courbe, on obtient successivement l'éthylène C^4H^4, l'hydrure d'éthylène C^4H^6, et, au rouge vif, si l'hydrogène est en excès, le formène C^2H^4 (Berthelot) :

$$\begin{array}{ccc} C^4H^2 + & H^2 = & C^4H^4 \\ 4^v. & 4^v. & 4^v. \\ C^4H^2 + & 2H^2 = & C^4H^6 \\ 4^v. & 8^v. & 4^v. \\ C^4H^2 + & 3H^2 = & 2(C^2H^4) \\ 4^v. & 12^v. & 8^v. \end{array}$$

On obtient de l'acide cyanhydrique lorsqu'on fait éclater des étincelles électriques dans un mélange à volumes égaux d'acétylène et d'azote dilué avec huit ou dix fois son volume d'hydrogène :

$$C^4H^2 + Az^2 = 2(C^2AzH).$$

Mais cette réaction est incomplète : elle est limitée par la réaction inverse (585).

538. **Action des corps oxydants.** — Lorsqu'on introduit une solution de permanganate de potasse KO,Mn^2O^7, additionnée de potasse, dans un flacon renfermant de l'acétylène, le liquide est presque aussitôt décoloré et il se dépose des flocons bruns de bioxyde de manganèse. Le liquide renferme de l'acide oxalique $C^4H^2O^8$, facile à caractériser par le précipité qu'il donne dans les sels de chaux, en présence d'acide acétique :

$$C^4H^2 + O^8 = C^4H^2O^8.$$

Il se forme de l'acide acétique $C^4H^4O^4$ lorsqu'on traite une solution aqueuse d'acétylène par une solution étendue d'acide chromique :

$$C^4H^2 + H^2O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

Enfin le gaz acétylène et l'acide chromique en solution concentrée donnent l'acide formique $C^2H^2O^4$,

$$C^4H^2 + 8\,O = C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

539. **Combinaisons métalliques.** — Le potassium et le sodium, chauffés dans une cloche courbe en présence de l'acétylène, déplacent l'hydrogène et forment les *acétylures* de potassium et de sodium C^4NaH, C^4K^2. L'eau les décompose et l'acétylène se reforme.

Nous avons vu que l'acétylène donne avec le sous-chlorure de cuivre en solution ammoniacale un précipité rouge que nous avons désigné sous le nom d'acétylure cuivreux. Traité par un excès d'ammoniaque, ce précipité se transforme, avec élimination de chlore, en un produit que l'on désigne sous le nom d'hydrate d'oxyde de *cuprosacétyle*,

$$(C^4HCu^2)O,HO.$$

L'acide chlorhydrique le décompose en mettant l'acétylène en liberté,

$$(C^4HCu^2)O,HO + 2HCl = 2CuCl + 2H^2O^2 + C^4H^2.$$

Le groupement C^4HCu^2 (cuprosacétyle) se comporte vis-à-vis du chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène comme un corps simple. On connaît en effet les composés

$$(C^4HCu^2)Cl \qquad (C^4HCu^2)Br \qquad (C^4HCu^2)I.$$

Le précipité rouge caractéristique que donne l'acétylène dans les solutions de sous-chlorure de cuivre ammoniacal est un oxychlorure de *cuprosacétyle.*

Les acétylures alcalins et les dérivés du cuprosacétyle sont des corps explosifs.

PROTOCARBURE D'HYDROGÈNE

$C^2H^4 = 16$. . . . . 4^{vol}.
$CH^4 = 16$.

Désigné aussi sous les noms de gaz des marais, hydrure de méthylène ou formène.

On l'extrayait autrefois de la vase des marais. Il suffit d'agiter cette vase, avec un bâton, pour qu'il s'en dégage de nombreuses bulles gazeuses qui viennent crever à la surface de l'eau et que l'on peut recueillir dans un flacon renversé, dont le col est muni d'un large entonnoir (*fig.* 144). Ce gaz est loin d'être pur; c'est un mélange de carbure d'hydrogène, d'oxygène, d'acide carbonique et d'azote. On peut enlever l'oxygène par le phosphore, et l'acide carbonique par la potasse; mais l'azote reste toujours en proportion qui varie de 2 à 8 pour 100. On l'obtient aujourd'hui dans un état de pureté absolue par le procédé suivant.



Fig. 144.

540. **Préparation.** — L'acide acétique (vinaigre), aussi concentré que possible, a une composition que l'on peut représenter par la formule

$$C^4H^4O^4.$$

Si l'on fait passer ce corps en vapeur sur la mousse de platine légèrement chauffée, on le décompose, d'une manière très nette, en acide carbonique et en protocarbure d'hydrogène, que l'on sépare en faisant passer le mélange gazeux à travers un flacon contenant une dissolution de potasse :

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4.$$

Ce dédoublement s'opère plus facilement, et dans un appareil plus simple, sous l'influence des alcalis, qui s'emparent de l'acide carbo-

nique et laissent dégager l'hydrogène carboné parfaitement pur ; aussi emploie-t-on de préférence ce dernier mode de préparation (Dumas).

On introduit dans un petit ballon en verre peu fusible un mélange intime composé de 1 partie d'acétate de soude fondu et de 4 parties de chaux sodée[1] ; on chauffe assez fortement le mélange ; il se produit du carbonate de soude et de l'hydrogène carboné que l'on recueille sur l'eau. Pour comprendre la théorie de la réaction, remarquons que la chaux, mélangée à la soude, n'a d'autre rôle que de rendre cet alcali moins fusible et de l'empêcher ainsi d'attaquer trop fortement le verre ; on peut par conséquent négliger sa présence dans la formule qui représentera la réaction. On a donc en présence de l'acétate de soude, $NaO,C^4H^3O^3$, et de la soude, NaO,HO, qui contient toujours un équivalent d'eau, c'est-à-dire tous les éléments nécessaires pour produire du protocarbure d'hydrogène et du carbonate de soude :

$$NaO,C^4H^3O^3 + NaO,HO = C^2H^4 + 2NaO,C^2O^4.$$

Ce mode de préparation est applicable aux homologues supérieurs du formène. Il suffit de substituer à l'acide acétique un de ses homologues, $C^{2n}H^{2n}(O^4)$:

$$NaO,C^{2n}H^{2n-1}O^3 + NaO,HO = C^{2n-2}H^{2n} + 2NaO,C^2O^4.$$

541. **Propriétés.** — Gaz incolore, peu soluble dans l'eau ; sa densité est 0,559 ; 1 litre de ce gaz pèse donc $0,559 \times 1,3 = 0,727$. Il est combustible, comme on devait s'y attendre, puisqu'il est formé de deux éléments combustibles ; sa flamme est pâle ; les produits de sa combustion sont de l'eau et de l'acide carbonique.

Un mélange de 1 volume de ce gaz et de 7 à 8 volumes d'air produit, lorsqu'on l'enflamme, une vive détonation. Avec 1 volume de carbure d'hydrogène et 2 volumes d'oxygène, on obtient un mélange explosif tel, que les vases qui le contiennent sont toujours brisés pendant l'inflammation :

$$C^2H^4 + 8\,O = 2H^2O^2 + C^2O^4,$$

542. **Feu grisou.** — Le protocarbure d'hydrogène ne se produit pas

[1] La chaux sodée s'obtient en calcinant un mélange de 2 parties de chaux vive et de 1 partie de soude caustique.

seulement dans la vase des marais, mais il se dégage constamment du sol dans certaines localités où l'on peut l'enflammer, et comme il brûle parfois d'une manière continue, sa chaleur est utilisée pour les usages domestiques. En Italie, il existe sur la pente septentrionale des Apennins des dégagements de gaz qui soulèvent une boue imprégnée de sel marin et forment ainsi ces volcans de boue connus sous le nom de *Salzes*. Il existe de semblables sources de ce gaz dans le département de l'Isère, en Angleterre, en Crimée, sur les bords de la mer Caspienne, en Perse, à Java et au Mexique. Ce gaz se dégage constamment des mines de houille, quelquefois en abondance, surtout quand les dépressions barométriques sont subites, et, en se mélangeant à l'air, il constitue des mélanges détonants que les lampes des mineurs enflamment. Il se produit alors des explosions terribles, qui lancent et broient les ouvriers contre les parois de la mine. Nous indiquerons plus loin comment ces accidents peuvent être prévenus, par une ventilation active, et surtout par l'emploi de la lampe de Davy (561).

BICARBURE D'HYDROGÈNE

$C^4H^4 = 28$. . . . . 4 vol.

$C^2H^4 = 28$.

Le bicarbure d'hydrogéne est connu aussi sous le nom d'éthylène.

545. **Préparation.** — On l'obtient en décomposant l'alcool par l'acide sulfurique concentré. L'alcool peut être envisagé comme une combinaison de bicarbure d'hydrogène et d'eau, qui se détruit sous l'influence de matières avides d'eau :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2.$$

On introduit dans un ballon 50 grammes d'alcool à 80°, et 250 à 300 grammes d'acide sulfurique, que l'on verse peu à peu dans l'alcool afin de ne pas élever trop brusquement la température du mélange (*fig.* 145). On y ajoute ensuite du sable; ce qui a pour effet de rendre la décomposition très régulière, et l'on chauffe le ballon. Le gaz qui en sort doit traverser deux flacons laveurs ; le premier contient de la potasse destinée à arrêter l'acide carbonique et l'acide sulfureux, le second contient de l'acide sulfurique concentré, dans lequel se dissolvent les vapeurs d'éther qui peuvent se produire dans la réaction. Le

gaz est recueilli sur une cuve à eau. On peut obtenir avec ces quantités environ 22 litres de gaz bien pur.

Si la température du mélange est inférieure à 160°, il ne se produit que de l'éther $C^8H^{10}O^2$,

$$C^8H^{10}O^2 = 2(C^4H^6O^2) - H^2O^2.$$

A partir de 160°, il ne se forme plus d'éther, mais du carbure d'hydrogène; toutefois, à la fin de l'opération si la température s'élève trop, l'hydrogène carboné ou l'alcool peuvent décomposer une partie de

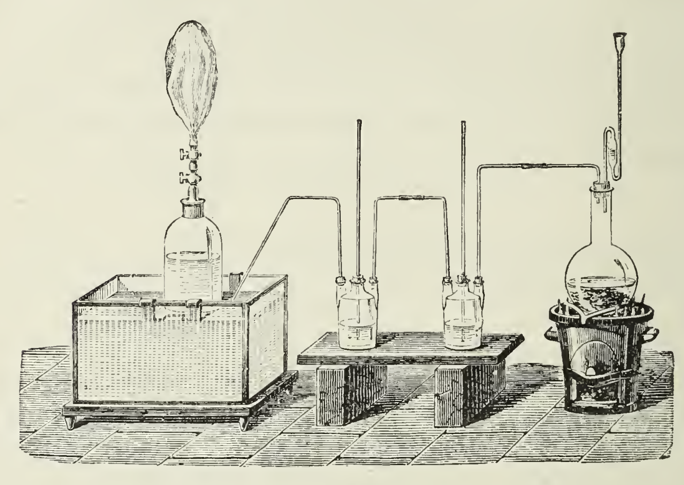


Fig. 145.

l'acide sulfurique en produisant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Si l'on n'ajoute pas de sable aux matières qui doivent réagir, l'opération est accompagnée d'un tel boursouflement, qu'il faut opérer dans un ballon capable de contenir 3 ou 4 fois le volume du mélange ; les produits secondaires se forment aussi en plus grande quantité.

544. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore, insipide, doué d'une légère odeur empyreumatique. Sa densité est 0,97 ; 1 litre de bicarbure pèse donc $0,97 \times 1,3 = 1,261$. La chaleur le décompose en charbon, hydrogène et gaz des marais; une série d'étincelles produit le même effet. Il est un peu soluble dans l'eau, mais beaucoup plus dans l'alcool et dans l'éther. Faraday l'a obtenu à l'état liquide en le soumettant aux actions simultanées d'un froid produit par le mélange d'acide car-

bonique solide et d'éther et d'une pression considérable. On obtient ainsi un liquide mobile et incolore, dont la vapeur exerce à — 76°,1 une tension de $4^{atm},6$ et à — 17°,8 une tension de 27 atmosphères environ. Suivant les déterminations de M. Cailletet, l'éthylène se liquéfie sous les pressions suivantes :

60^{atm}	à + 10°
56	+ 8°
50	+ 4°
45	+ 1°

Son point critique est voisin de + 15°.

L'évaporation de l'éthylène liquéfié produit une température plus basse que celle du protoxyde d'azote. Elle peut être évaluée à — 105° environ.

545. **Propriétés chimiques.** — Le bicarbure d'hydrogène est combustible ; il brûle au contact de l'air en donnant une flamme blanche, très éclairante. Les bords de l'éprouvette se recouvrent dans cette circonstance d'un petit dépôt de charbon. Un mélange formé de 1 volume d'hydrogène bicarboné et de 3 volumes d'oxygène détone avec tant de violence, que le flacon dans lequel on fait l'expérience est toujours brisé ; aussi faut-il l'entourer d'un linge épais, afin de retenir les éclats du verre ; les produits de la combustion sont de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau :

$$C^4H^4 + 12O = 2C^2O^4 + 4HO.$$

L'hydrogène et l'éthylène chauffés dans une cloche courbe à volumes égaux se combinent lentement et incomplètement et forment de l'hydrure d'éthylène C^4H^6, homologue supérieur du formène,

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

L'éthylène se combine directement avec l'acide iodhydrique pour former l'iodhydrate d'éthylène C^4H^4 (HI). Mais, si on chauffe ce gaz en présence d'une solution concentrée d'acide iodhydrique, vers 280°, l'iode est mis en liberté et l'hydrure d'éthylène prend naissance :

$$C^4H^4 + 2HI = C^4H^6 + 2I.$$

On aurait avec les acides chlorhydrique et bromhydrique les combinaisons correspondantes

$$C^4H^4(HCl) \qquad C^4H^4(HBr).$$

Par double décomposition entre l'iodhydrate d'éthylène et un sel d'argent, l'acétate d'argent par exemple, on aurait la réaction suivante :

$$C^4H^4(HI) + AgO,C^4H^3O^3 = AgI + C^4H^4(C^4H^4O^4);$$

cette combinaison d'éthylène et d'acide acétique est l'éther acétique de l'alcool ordinaire, de même que les combinaisons

$$C^4H^4(HCl) \qquad C^4H^4(HBr) \qquad C^4H^4(HI)$$

sont les éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique de ce même alcool.

La potasse transforme l'éther acétique en alcool $C^4H^4(H^2O^2)$,

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + KO,HO = KO,C^4H^3O^3 + C^4H^4(H^2O^2).$$

Nous pouvons donc, par cette suite de réactions très simples, remonter de l'éthylène à l'alcool (Berthelot).

L'action exercée par l'acide sulfurique sur l'éthylène est particulièrement intéressante. Cette réaction, inverse de celle qui nous a permis de préparer le gaz, a fourni à M. Berthelot la synthèse directe de l'alcool.

Agitons dans un flacon de l'éthylène avec de l'acide sulfurique monohydraté et un peu de mercure qui agit mécaniquement pour faciliter les contacts; l'éthylène sera peu à peu absorbé, et si on ouvre le flacon sur le mercure, ce liquide montera dans le flacon.

Il s'est formé de l'*acide éthylsulfurique* résultant de la combinaison directe de l'éthylène et de l'acide :

$$C^4H^4 + S^2O^6,H^2O^2 = C^4H^4(S^2O^6.H^2O^2).$$

Cet acide, distillé avec de l'eau, donne de l'alcool,

$$C^4H^4(S^2O^6,H^2O^2) + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + S^2O^6.H^2O^2.$$

546. **Action du chlore, du brome et de l'iode sur les carbures d'hydrogène.** — Le chlore se comporte vis-à-vis des carbures d'hydrogène que nous venons d'étudier de trois façons différentes, suivant la nature du carbure ou les circonstances de la réaction.

1° *Combinaison du chlore avec le carbure.* — Le chlore se combine, à volumes égaux, avec le bicarbure d'hydrogène, à la température ordinaire; lentement, à la lumière diffuse; rapidement, à la

lumière solaire ; le résultat de la réaction est un liquide huileux, d'une odeur éthérée agréable et d'une saveur sucrée, connu sous le nom de *liqueur des Hollandais* : c'est de cette expérience que le bicarbure d'hydrogène tire son nom de *gaz oléfiant*.

Pour faire cette expérience dans les cours, on introduit le bicarbure et le chlore dans une cloche en verre, que l'on place ensuite sur une assiette pleine d'eau. Le mélange diminue peu à peu de volume et disparaît totalement, si les volumes des gaz sont égaux ; il faut donc, de temps en temps, verser de l'eau dans l'assiette, pour remplacer celle qui monte dans la cloche. La surface de l'eau se couvre de gouttelettes huileuses, qui tombent et vont au fond de l'eau, où on les recueille facilement. La formule de la réaction est :

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2.$$

Le brome se combine directement avec l'éthylène et donne un bibromure liquide $C^4H^4Br^2$. Si dans un flacon renfermant le gaz éthylène on introduit une ampoule contenant du brome, que l'on ferme le flacon et que l'on agite de façon à briser l'ampoule, le gaz sera rapidement absorbé et, lorsqu'on ouvrira le flacon sur la cuve à eau, le liquide montera dans le flacon.

Avec l'iode, l'éthylène forme, sous l'action de la chaleur ou de la lumière solaire, un composé solide $C^4H^4I^2$.

A la lumière diffuse, le chlore peut donner avec l'acétylène deux composés

$$C^4H^2Cl^2 \qquad C^4H^2Cl^4.$$

Mais la réaction est le plus souvent très violente et accompagnée de la destruction complète du carbure. On obtient plus régulièrement ces deux composés chlorés par l'action du perchlorure d'antimoine sur l'acétylène :

$$C^4H^2 + SbCl^5 = C^4H^2Cl^2 + SbCl^3$$
$$C^4H^2 + 2SbCl^5 = C^4H^2Cl^4 + 2SbCl^3.$$

Dans aucune circonstance le protocarbure d'hydrogène ne forme avec le chlore de produit d'addition.

2° *Décomposition du carbure.* — Si l'on enflamme un mélange de 2 volumes de chlore et de 1 volume de bicarbure d'hydrogène, la combustion se propage peu à peu dans la masse ; il se produit de l'acide chlorhy-

drique en même temps qu'il se dépose du charbon. Cette expérience montre d'une manière très nette que la combustion n'est point nécessairement une oxygénation, puisque l'air n'intervient pas dans le phénomène ; il en résulte également que la combustibilité est bien une propriété relative, puisque nous voyons du charbon, incombustible dans les circonstances de l'expérience, se déposer sur les parois de l'éprouvette. Pour que l'expérience réussisse bien, il faut opérer de la manière suivante : on remplit au tiers une grande éprouvette à pied de bicarbure d'hydrogène ; un trait marqué sur l'éprouvette indique ce volume ; on achève de la remplir avec du chlore, en transvasant très rapidement ce gaz, contenu dans un grand flacon à large ouverture. On retourne l'éprouvette après l'avoir fermée avec un obturateur ; le chlore, plus lourd, tend à tomber au fond et se mélange au bicarbure ; on enflamme le mélange et on referme rapidement avec l'obturateur ; la combustion se propage régulièrement de haut en bas, en produisant une lueur assez vive et un nuage noir et épais de charbon qui suit la flamme et finit par remplir l'éprouvette.

La réaction est représentée par la formule

$$C^4H^4 + Cl^4 = 4C + 4HCl.$$

Un volume de protocarbure d'hydrogène et 2 volumes de chlore brûlent également en présence d'un corps incandescent :

$$C^2H^4 + Cl^4 = 2C + 4HCl.$$

Une réaction analogue se produit avec l'acétylène :

$$C^4H^2 + 2Cl = 4C + 2HCl.$$

Ce mélange de volumes égaux de chlore et d'acétylène fait en général explosion à la lumière diffuse.

3° *Substitutions.* — Nous avons dit que le soufre pouvait remplacer l'oxygène, en totalité ou en partie, dans ses composés, sans altérer néanmoins leurs propriétés principales (265). Le chlore se substitue également à l'oxygène dans l'acide sulfurique et l'acide carbonique. Mais c'est surtout pour les composés hydrogénés que ce phénomène s'observe avec le plus de netteté. Nous prendrons comme exemple l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais, étudiée autrefois avec le plus grand soin par Regnault.

Si l'on fait réagir le chlore sur la liqueur des Hollandais, sous l'influence de la lumière solaire, on obtient de l'acide chlorhydrique et un nouveau corps, $C^4H^3Cl^3$, d'après l'équation

$$C^4H^4Cl^2 + Cl^2 = C^4H^3Cl^3 + HCl.$$

On aurait de la même manière :

$$C^4H^3Cl^3 + Cl^2 = C^4H^2Cl^4 + HCl,$$
$$C^4H^2Cl^4 + Cl^2 = C^4HCl^5 + HCl,$$

et enfin

$$C^4HCl^5 + Cl^2 = C^4Cl^6 + HCl.$$

Chacun des produits $C^4H^4Cl^2$, $C^4H^3Cl^3$, $C^4H^2Cl^4$, C^4HCl^5 ne diffère évidemment du précédent que par la *substitution* de 1 équivalent de chlore à 1 équivalent d'hydrogène ; leur mode de production est identique, leurs réactions chimiques analogues. Ainsi, par exemple, traités par une dissolution alcoolique de potasse, ils se dédoublent en acide chlorhydrique qui s'unit à l'alcali, et en produits dont les formules sont :

$$C^4H^3Cl, \quad C^4H^2Cl^2, \quad C^4HCl^3, \quad C^4Cl^4,$$

qui ne diffèrent des précédentes que par HCl. On voit également que ces derniers corps dérivent du carbure, C^4H^4, dans lequel on substitue successivement 1, 2, 3, 4 équivalents de chlore à un même nombre d'équivalents d'hydrogène.

Le brome donne des résultats semblables avec le bicarbure. Ainsi, M. Cahours a obtenu la série des composés :

$$C^4H^4Br^2,$$
$$C^4H^3Br^3,$$
$$C^4H^2Br^4,$$
$$C^4HBr^5.$$

Le chlore est sans action sur l'hydrogène protocarboné à l'obscurité ou à la lumière diffuse; à la lumière solaire directe, la réaction serait très vive, elle serait accompagnée de la destruction du carbure. Mais à la lumière solaire diffusée par une surface blanche, on obtient une série de composés chlorés de substitution

$$C^2H^3Cl,$$
$$C^2H^2Cl^2,$$
$$C^2HCl^3,$$
$$C^2Cl^4.$$

L'un de ces produits, C^2HCl^3, est le chloroforme, qu'on obtient d'ailleurs plus facilement par d'autres procédés.

547. **Remarque.** — L'action exercée par le chlore et le brome ou les hydracides sur les trois carbures que nous venons d'étudier, permet de les différencier nettement.

L'hydrogène protocarboné ne forme jamais de produits d'addition. Nous n'avons pu obtenir, en effet, avec ce carbure que des produits de substitution. Ses homologues supérieurs se comportent de même, et c'est ce fait que l'on exprime en disant que ce sont des *carbures saturés*.

L'éthylène au contraire peut fixer 4 volumes de chlore, de brome, d'acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, et même d'hydrogène pour donner le carbure d'hydrogène saturé correspondant C^4H^6 ou des corps qui peuvent être considérés comme des dérivés par substitution de ce dernier :

$$C^4H^4(Cl^2) \qquad C^4H^4(Br^2) \qquad C^4H^4(HI).$$

Enfin l'acétylène peut former deux séries de produits d'addition en fixant soit 4 volumes, soit 8 volumes de vapeurs de corps simples ou composés ; avec le chlore, on a obtenu :

$$C^4H^2Cl^2 \quad \text{et} \quad C^4H^2Cl^4.$$

L'acétylène se distingue en outre nettement des deux précédents par la propriété qu'il a d'être absorbé par le sous-chlorure de cuivre en solution ammoniacale. Dans un mélange de ces trois carbures, acétylène, bicarbure d'hydrogène et formène, on absorbera tout d'abord l'acétylène par le réactif cuivreux, puis, dans le résidu, on absorbera le bicarbure en agitant le gaz avec du brome; le protocarbure d'hydrogène n'est pas absorbé par ces réactifs.

548. **Analyse eudiométrique des carbures d'hydrogène.** — La composition d'un carbure d'hydrogène est déterminée par la combustion de ce carbure en présence d'un excès d'oxygène dans un eudiomètre à mercure. Du volume d'acide carbonique produit, que l'on obtient en absorbant ce gaz, dans le résidu de la combustion, par une solution de potasse, et du volume d'oxygène employé à effectuer la combustion, on déduit immédiatement l'équation de la réaction et la composition du carbure.

Ainsi l'expérience montre que pour brûler 4 volumes[1] de protocarbure d'hydrogène il faut employer 8 volumes d'oxygène et qu'il se forme 4 volumes d'acide carbonique :

$$\underset{4^v.}{C^2H^4} + \underset{8^v.}{8\,O} = 4HO + \underset{4^v.}{C^2O^4}.$$

Il faut, pour brûler 4 volumes d'éthylène, 12 volumes d'oxygène, et il en résulte 8 volumes d'acide carbonique ; on en déduit immédiatement la relation :

$$\underset{4^v.}{C^4H^4} + \underset{12^v.}{12\,O} = 4HO + \underset{8^v.}{2C^2O^4}.$$

Avec 4 volumes d'acétylène, il faudrait employer, pour obtenir une combustion complète, 10 volumes d'oxygène, et il se formerait 8 volumes d'acide carbonique :

$$\underset{4^v.}{C^4H^2} + \underset{10^v.}{10\,O} = 2HO + \underset{8^v.}{2C^2O^4}.$$

D'une façon générale, soient V le volume d'oxygène nécessaire pour brûler 1 volume d'un carbure d'hydrogène et V′ le volume d'acide carbonique formé. Puisque 4 volumes d'acide carbonique renferment 2 équivalents de carbone et 4 équivalents ou 4 volumes d'oxygène, le nombre d'équivalents de carbone contenu dans 1 volume du carbure sera $\frac{V'}{2}$; le volume d'oxygène qui a servi à brûler ce carbure sera V′, le volume d'oxygène employé à brûler l'hydrogène sera V-V′, et par conséquent V-V′ représentera le nombre d'équivalents d'hydrogène du carbure.

DU GAZ DE L'ÉCLAIRAGE

549. **Historique.** — Lebon, ingénieur français, est l'inventeur de cette importante industrie. On lui doit, en effet, un *thermolampe*, sorte

1. Nous rapportons immédiatement la réaction à 4 volumes pour éviter les fractions. Le raisonnement se ferait d'ailleurs aussi facilement en prenant comme point de départ 1 volume de carbure.

de poêle avec lequel il distillait du bois ou de la houille, produisant ainsi, en même temps que la chaleur nécessaire au chauffage d'un appartement, un gaz combustible propre à l'éclairer (1776). Murdoch appliqua ce procédé en Angleterre, et, en 1802, il éclaira avec ce gaz les ateliers de construction de machines à vapeur de Watt et Boulton, à Soho.

En 1812, des essais furent tentés à Paris ; c'est de cette époque que date l'éclairage au gaz de l'hôpital Saint-Louis ; mais ce n'est qu'en 1820 que la ville commença à être éclairée par le gaz de la houille. Aujourd'hui, la ville de Paris consomme annuellement 100 millions de mètres cubes de gaz, dont plus de 10 millions alimentent les 27 000 lanternes destinées à éclairer la voie publique.

550. **Produits de distillation de la houille.** — La houille, distillée en vase clos, donne comme résidu un charbon plus ou moins poreux, connu sous le nom de *coke*, et un volume considérable de gaz hydrogène, carbures d'hydrogène, azote, oxyde de carbone, avec des quantités variables de vapeur d'eau, acide sulfhydrique, sulfure de carbone, sulfhydrate et sulfocyanhydrate d'ammoniaque, qui donnent au gaz une odeur désagréable et des propriétés fâcheuses qu'on ne peut lui enlever que par une opération assez dispendieuse.

On se rendra facilement compte de la production de ces divers corps, si l'on remarque que la houille contient, outre son charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène, une faible proportion d'azote et de soufre provenant du bisulfure de fer (pyrite) disséminé, sous forme de petites veines d'un jaune d'or, dans toute la masse de ce combustible.

Les houilles à longue flamme sont celles qui conviennent le mieux pour la préparation du gaz de l'éclairage. 100 kilogrammes de houille de Mons en donnent environ 25 mètres cubes ; les houilles anglaises, plus riches en hydrogène, en peuvent donner jusqu'à 27 mètres.

551. **Fabrication du gaz de la houille.** — L'opération de la fabrication du gaz comprend trois parties distinctes, qui sont : 1° la distillation de la houille; 2° l'épuration physique du gaz ; 3° l'épuration chimique. C'est au sortir des appareils épurateurs que le gaz se rend dans le gazomètre, où il est recueilli (pl. III).

Distillation de la houille. — Elle s'effectue dans des cornues en terre ou en fonte qu'il faut seulement porter au rouge cerise, si l'on veut avoir un gaz éclairant ; à une température élevée, le gaz dépose en effet sur les parois de la cornue une partie de son carbone (495), et perd alors de son pouvoir éclairant. La houille est introduite par la

partie antérieure A de la cornue, qui est fermée par une plaque mobile, mais qu'on peut fixer solidement à la cornue au moyen de vis de pression pendant l'opération. La cornue porte latéralement une tubulure qui sert à la sortie du gaz et le conduit dans le *barillet.*

C'est un cylindre B placé en avant du fourneau ; il est à moitié rempli par de l'eau dans laquelle plonge, d'un centimètre environ, l'extrémité de la tubulure de la cornue. Son usage principal est de séparer l'intérieur de la cornue du reste des appareils, de sorte que si une cornue vient à se rompre, le gaz contenu au delà du barillet ne peut ni s'enflammer, ni se perdre, ni se mélanger à l'air. De plus, le gaz y laisse condenser une partie de l'eau et du goudron (carbures d'hydrogène semi-liquides et liquides) qu'il contient et se rend dans les épurateurs. Il faut donc, pour que le barillet ne puisse pas trop se remplir, le munir d'un trop-plein qui permettra d'y maintenir l'eau à un niveau constant.

Épuration physique du gaz. — Au sortir du barillet, le gaz se rend dans une série de tubes ayant la forme d'U renversés; les extrémités inférieures de ces tubes sont fixées au fond supérieur d'une caisse C que le gaz traverse pour se rendre d'un tube à l'autre. Cet appareil porte le nom de *réfrigérant.* On le refroidit, en effet, pendant l'été, en l'arrosant avec de l'eau froide; en hiver, le contact de l'air suffit. C'est là que le gaz dépose sa vapeur d'eau, ses sels ammoniacaux et la plus grande partie de son goudron. On ajoute même à cet appareil un cylindre de fonte F séparé en deux compartiments et rempli de coke. Le gaz, qui arrive par la partie supérieure de l'un des compartiments, doit filtrer à travers les interstices et les pores du coke, pour gagner la tubulure de sortie de l'autre compartiment. Le contact, sur une grande surface, avec une matière solide, permet au gaz de se dépouiller des vapeurs globulaires, goudronneuses et ammoniacales qu'il contient encore au sortir du réfrigérant.

Épuration chimique. — Le gaz renferme encore de l'acide sulfhydrique, du sulfhydrate d'ammoniaque et même du carbonate d'ammoniaque dont il faut le débarrasser. Autrefois, on le faisait passer à travers de la chaux éteinte et pulvérulente qui absorbait les acides, mais il y restait toujours un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque mise en liberté par la chaux. On peut remédier à cet inconvénient en faisant d'abord passer le gaz à travers une solution de chlorure de manganèse que l'on obtient comme résidu de la préparation du chlore. Il se produit alors du carbonate et du sulfure de manganèse

insolubles, en même temps que du chlorhydrate d'ammoniaque, qui reste dissous ; l'acide sulfhydrique mis en liberté est facilement absorbé par la chaux. Ce procédé, indiqué par M. Mallet, donne de bons résultats ; mais, dans les grandes usines, on emploie aujourd'hui le moyen suivant :

On fait passer le gaz de l'éclairage dans des caisses II où sont déposées des claies superposées que l'on recouvre d'un mélange de plâtre et de sesquioxyde de fer, obtenu en précipitant une solution concentrée de sulfate de fer par une quantité équivalente de chaux et exposant la matière à l'air ; on divise en outre avec de la sciure de bois. L'ammoniaque du carbonate est retenue à l'état de sulfate d'ammoniaque ; quant au sesquioxyde de fer hydraté, il est réduit partiellement par l'acide sulfhydrique ; il se dépose du soufre en même temps qu'il se produit un peu de sulfure de fer. Le lavage de cette matière permet d'enlever le sulfate d'ammoniaque ; il suffit ensuite d'exposer le résidu à l'air pour le revivifier, le sulfure de fer passant à l'état de sesquioxyde.

A sa sortie des épurateurs, le gaz se rend dans le gazomètre G, où il est conservé en attendant qu'on le distribue aux consommateurs. La planche III donne une idée des appareils des usines à gaz ; on a seulement supprimé des dispositions qui ont pour but de régulariser la pression dans les diverses parties de l'appareil. Leur description n'entre pas dans le cadre de notre ouvrage.

Voici la composition d'un gaz d'éclairage de bonne qualité préparé à Manchester et analysé par M. R. Bunsen :

Hydrogène	45,58
Gaz des marais	34,96
Carbures divers	6,46
Hydrogène sulfuré	0.29
Azote	2,40
Acide carbonique	3,67
Oxyde de carbone	6,64
	100,00

Les carbures divers qui entrent dans la composition de ce gaz dans la proportion de 6,46 pour 100 sont l'éthylène et ses homologues, l'acétylène (533), de la vapeur de benzine, de la naphtaline $C^{20}H^{8}$.

Les cristaux de naphtaline se condensant dans les conduites de gaz, surtout pendant les froids de l'hiver, peuvent les obstruer. Enfin,

l'acétylène, le gaz ammoniac que le gaz renferme toujours en petite quantité et la vapeur d'eau réagissant sur les robinets de cuivre déterminent souvent la formation d'acétylure cuivreux (539), dont nous avons signalé les propriétés explosives, et qui a produit quelquefois de graves accidents.

CHAPITRE XVII

DÉVELOPPEMENTS RELATIFS A LA COMBUSTION, LAMPE DE DAVY CONSTITUTION DES FLAMMES

552. La connaissance des quantités de chaleur dégagées dans les réactions est non seulement précieuse au point de vue théorique en ce qu'elle permet de discuter, comme nous en avons donné de nombreux exemples, les diverses phases d'un phénomène chimique, et dans bien des cas, de prévoir les réactions. Mais comme de tous les phénomènes chimiques, les plus importants, au point de vue pratique, sont les *combustions* (le mot combustion, pris dans son sens restreint, désignant ici une combinaison avec l'oxygène), la connaissance des quantités de chaleur dégagées dans les combustions vives intéresse également le praticien.

Nous indiquerons ici, d'après les travaux de Favre et Silbermann, de MM. Berthelot et Thomsen, les quantités de chaleur dégagées par la combustion des plus importants des corps simples ou composés qui peuvent être utilisés comme combustibles ou qui entrent dans la composition des combustibles usuels.

Corps gazeux.

		Par équivalent.	Par gramme.
Hydrogène.	($H = 1$)	29cal,1	29cal,1
Oxyde de carbone. . .	($C^2O^2 = 28$)	68 ,3	2 ,4
Gaz des marais.	($C^2H^4 = 16$)	213 ,5	13 ,3
Éthylène.	($C^4H^4 = 28$)	341 ,4	12 ,2
Acétylène.	($C^4H^2 = 26$)	318 ,1	12 ,2

Corps solides.

Carbone.	(Diamant $C^2 = 12$)		
pour former.	C^2O^4	94^{cal},8	7^{cal},9
»	C^2O^2	25 ,8	2 ,75
Carbone.	(Amorph. $C^2 = 12$)		
pour former.	C^2O^4	97 ,0	8 ,1
»	C^2O^2	28 ,8	2 ,4

Corps liquides.

Alcool méthylique. . .	($C^2H^4O^2 = 32$)	170 ,0	5 ,3
Alcool ordinaire. . . .	($C^4H^6O^2 = 46$)	324 ,5	7 ,04
Benzine.	($C^{12}H^6 = 78$)	776 ,0	7 ,0
Térébenthine liq. . . .	($C^{20}H^{16} = 136$)	1475 ,7	10 ,8

Dans toutes ces combustions, les produits (eau, acide carbonique) sont gazeux. Enfin nous rappellerons que les poids des substances réagissantes étant évalués en *grammes*, l'unité de chaleur adoptée, la calorie, est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1 *kilogramme* d'eau (72) :

Les chaleurs de formation des composés organiques sont déduites le plus généralement des chaleurs de combustion. Mais inversement, lorsqu'on a à sa disposition le tableau des chaleurs de formation à partir des éléments, il suffit, pour calculer la chaleur dégagée dans la combustion complète d'un composé organique, de retrancher sa chaleur de formation de la somme des chaleurs de formation de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau calculées d'après les nombres d'équivalents de carbone et d'hydrogène qui entrent dans sa composition.

Pour les combustibles plus complexes (bois, diverses variétés de charbon, etc.), les chaleurs dégagées dépendront de la composition de la substance, et varieront par conséquent d'un échantillon à l'autre. Nous donnons ci-dessous un tableau des limites entre lesquelles sont comprises les chaleurs de combustion des principaux combustibles usuels[1].

1 gramme de matière donne :	calories.
Houilles.	7,2 à 8,6 (elles dégagent d'autant plus de chaleur qu'elles contiennent plus d'hydrogène).
Bois sec contenant 25 à 30 pour 100 d'eau).	2,8 à 3,0
Bois desséché par la chaleur .	4,0
Tourbe de bonne qualité. . .	5,2 à 5,4
Charbon de tourbe	6,6
Coke.	6,8 à 7,9

[1] Ces nombres sont extraits du *Traité de la Chaleur* de Péclet.

Pour le coke, on n'a fait aucune expérience particulière; on admet que la quantité de chaleur dégagée est celle que donnerait le charbon qu'il contient; un coke contenant 2 pour 100 de cendres dégage 7,9 calories, en supposant que le charbon pur dégage 8 calories en nombre rond, un coke contenant 15 pour 100 de cendres en dégagerait seulement 6,8. Ce sont là les deux limites entre lesquelles on peut comprendre tous les combustibles de cette espèce.

553. **De la température de combustion.** — On désigne sous ce nom la température que prendraient les corps formés pendant la combustion, si toute la chaleur qui y est dégagée était employée à les échauffer.

Si l'on part de cette définition pour calculer la température de combustion de l'oxyde de carbone, on ferait le raisonnement suivant :

14 grammes d'oxyde de carbone, en se transformant en 22 grammes d'acide carbonique, développent 14×2400 calories[1]; d'un autre côté, 22 grammes d'acide carbonique absorbent, d'après les expériences de Regnault, pour s'élever d'un degré $22 \times 0,2164$ calories (0,2164 étant la chaleur spécifique de l'acide carbonique); par conséquent, si toute la chaleur dégagée dans la combustion est employée à échauffer l'acide carbonique, la température de ce gaz serait donnée par la formule :

$$T = \frac{14}{22} \times \frac{2400}{0,2164} = 7070 \text{ environ.}$$

Si l'oxyde de carbone brûle dans l'air, la température de combustion sera notablement moins élevée, car la chaleur dégagée pendant la combustion sera non seulement employée à échauffer l'acide carbonique qui en résulte, mais en outre l'azote de l'air qui a fourni l'oxygène nécessaire. On sait que dans l'air 8 grammes d'oxygène accompagnent $26^{gr},7$ d'azote; on sait de plus que la chaleur spécifique de l'azote est 0,224; la température de combustion sera donc donnée par la formule :

$$T = \frac{14 \times 2400}{22 \times 0,2164 + 26,7 \times 0,224} = \frac{33600}{11,23} = 3000 \text{ environ.}$$

Mais dans le cas où la combustion produit de l'eau, il faut modifier légèrement la marche du calcul; prenons pour exemple la combustion

[1] Dans tous ces calculs relatifs aux températures de combustion, la calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1 *gramme* d'eau.

de l'hydrogène dans l'oxygène. 1 gramme d'hydrogène en brûlant développe 34 500 calories et produit 9 grammes d'eau ramenée à la température de 0°. Voyons à quelle température ces 34 500 calories pourraient porter les 9 grammes d'eau. Il faudra d'abord donner 100 calories à chaque gramme d'eau pour élever sa température à 100°, puis 540 pour le transformer en vapeurs sans changer sa température; à partir de ce point, chaque élévation de température de 1° nécessitera une absorption de chaleur égale à $0^{cal},475$, ce nombre représentant, d'après Regnault, la chaleur spécifique de la vapeur d'eau. C'est ce qu'exprime l'équation

$$34500 = 9 \times 640 + 9 \times 0,475\,(T - 100),$$

dans laquelle T représente la température de combustion comptée à partir de 0°; d'où l'on tire :

$$T = 6800^{\circ} \text{ environ.}$$

Un raisonnement analogue nous montrerait que la température de combustion de l'hydrogène dans l'air est d'environ 2000°.

Les nombres qui expriment les températures de combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans l'air ou dans l'oxygène, mettent bien en évidence l'avantage résultant de l'emploi de l'oxygène dans la combustion lorsqu'il s'agit d'obtenir des températures élevées. Mais il faudrait bien se garder de croire à l'exactitude absolue des nombres obtenus dans les calculs précédents; ils sont bien supérieurs à ceux des véritables températures développées dans la combustion, et il est facile d'en donner la raison.

Lorsqu'on arrive à 6800° pour la température de combustion de l'hydrogène dans l'oxygène pur, on suppose que l'eau n'est pas même partiellement décomposée à cette température; une telle hypothèse n'est plus permise depuis la découverte de la dissociation (132). Il faut admettre, au contraire, que la combustion de l'oxygène s'effectuant sans perte aucune de chaleur, est incomplète et produit par conséquent une température inférieure à celle que nous avons calculée. Cette température T, qui peut dépendre de la température initiale des gaz, de leur pression et de toute autre circonstance que l'expérience révélera, est nécessairement liée à la proportion de gaz non combinés, par cette condition, que la pression de ces gaz dans le mélange soit égale à la tension de dissociation de l'eau à cette même température T.

La véritable température de combustion peut donc être très notable-

ment inférieure à celle que l'on admettait jusqu'ici pour la combustion du gaz oxhydrique, elle n'est certainement pas supérieure à 2800°[1].

[1] H. Deville et M. Debray ont déterminé approximativement la température de combustion de l'hydrogène dans l'oxygène en évaluant la quantité de chaleur que prend le platine quand on le maintient longtemps fondu dans la flamme du chalumeau à gaz oxhydrique. On coulait pour cela le platine dans une masse déterminée d'eau froide dont on déterminait l'élévation de température. Il est évident que la quantité de chaleur absorbée par l'unité de poids de platine fondu et amené à la température de la flamme dépend de la chaleur spécifique du platine à l'état solide et à l'état liquide, de la température et de la chaleur latente de fusion du métal. On connaît d'une manière assez approchée la chaleur spécifique à l'état solide, la chaleur latente peut être calculée au moyen d'une formule empirique due à M. Herson; on admet comme approximation que la chaleur spécifique à l'état liquide est la même qu'à l'état solide, et l'on arrive ainsi à trouver pour cette température un nombre inférieur à 2500°. Mais ces expériences, accompagnées d'explosions terribles, ne furent pas suivies d'assez près pour être bien décisives.

M. Bunsen est arrivé à un résultat assez voisin du précédent par l'étude des pressions qui se produisent dans un eudiomètre fermé au moment de l'explosion du mélange.

L'eudiomètre dont cet éminent chimiste s'est servi portait une soupape que l'explosion tend à soulever, mais que l'on maintient fermée avec un poids réglé de telle façon qu'en le diminuant un peu la soupape puisse s'ouvrir. On juge d'ailleurs qu'elle reste fermée ou qu'elle s'ouvre en plaçant l'eudiomètre sous l'eau. La valeur du poids permet de déterminer d'une manière assez approchée, la pression qui se manifeste au moment de l'explosion dans le mélange gazeux et qui varie suivant que l'on introduit du gaz tonnant, pur ou mélangé d'une certaine proportion de gaz inerte.

Cette pression, jointe à la connaissance des quantités de chaleur dégagées dans la combustion de l'hydrogène, permet de calculer la température réelle de combustion, c'est-à-dire la température produite par l'explosion et la proportion de gaz combinés.

Soient V le volume de l'eudiomètre, dans lequel nous supposerons, pour plus de simplicité, que l'on ait introduit du mélange tonnant pur et sec sous la pression 76 et à 0°, T la température de combustion, P la pression observée dans l'expérience et estimée en colonne de mercure, x la fraction du volume total qui entre en combinaison.

Si le volume du gaz restait le même avant et après la combinaison, le volume V tendant à devenir $V(1+\alpha T)$ au moment de l'explosion (α est le coefficient de dilatation du gaz), la pression P serait égale à $76 \times (1+\alpha T)$; mais comme, au moment de l'explosion, le volume de la partie du mélange entrée en combinaison diminue d'un tiers, le volume restant serait en réalité

$$V\left(1-\frac{1}{3}x\right)(1+\alpha T);$$

à T° et à 76, par conséquent, la pression dans le volume V est

$$(1) \qquad P = 76(1+\alpha T)\left(1-\frac{1}{3}x\right).$$

On obtient une seconde relation entre x et T en écrivant que la chaleur développée dans la combustion de la fraction x du mélange sert à porter à T° le mélange non combiné et la vapeur d'eau formée; on néglige le refroidissement causé par l'eudiomètre,

C'est le seul cas où elle ait été déterminée ; il y a donc là un nouveau sujet de recherches dont l'importance est incontestable.

Nous avons dit que la température réelle de combustion dépendait de la température initiale des produits de combustion et de leur pression. Il est certain que l'introduction de l'air chaud dans les hauts fourneaux où l'on produit la fonte de fer a pour effet d'élever la température qu'on y développe. M. Frankland, en faisant brûler le gaz oxhydrique sous une forte pression, a vu la flamme, peu éclairante lorsque la combustion s'effectue sous la pression ordinaire, prendre un éclat extrême. Cet éclat de la flamme, d'autant plus grand que sa température est plus élevée, montre bien l'influence de la pression sur la température de combustion. Des expériences récentes de M. Siemens sur la combustion du charbon et des gaz par l'air, dans des appareils convenablement disposés pour qu'on pût l'effectuer à la pression de

parce que le phénomène est trop rapide pour que cette cause ait une influence appréciable.

Supposons que le volume V ait un poids égal à l'unité, x représentera alors le poids de vapeur d'eau formée et $(1-x)$ le poids du mélange restant, qui contiendra $\frac{(1-x)}{9}$ d'hydrogène et $\frac{8(1-x)}{9}$ d'oxygène. Si 3833 représente le nombre de calories dégagées dans la production de 1 gramme d'eau, $3833 \times x$ sera la quantité totale de chaleur dégagée dans l'opération. Comme cette quantité de chaleur est mesurée en condensant l'eau formée, il faut écrire qu'elle est employée : 1° à vaporiser l'eau formée, ce qui exige $x \times 637$ calories ; 2° à échauffer la vapeur d'eau qui en résulte de 100° à T, ce qui exige $c\,(T-100)$ calories, c étant la chaleur spécifique de la vapeur d'eau à volume constant et à pression variable ; 3° à porter de 0° à T° le mélange non combiné, ce qui absorbe une quantité de chaleur égale à $c'\,(1-x)\,T$ calories, la chaleur spécifique moyenne du mélange (à pression variable et à volume constant) étant égale à c' ; on a donc

$$x \times 637 + c\,(T-100) + c'\,(1-x)\,T = 3833 \times x,$$

ou

$$(2) \qquad [3833-637]\,x = c'\,(1-x)\,T + c\,(T-100).$$

Les équations (1) et (2), légèrement modifiées quand l'hydrogène et l'oxygène sont mélangés à un gaz inerte, déterminent donc T et x.

Les conclusions essentielles du travail de M. Bunsen sont les suivantes :

1° La température de combustion réelle d'un mélange d'hydrogène pur et sec est d'environ 2800°. Ce résultat diffère peu de celui qu'avaient trouvé MM. Deville et Debray, en opérant la fusion du platine avec des gaz *humides*, ce qui devait abaisser la température de combustion. Pour cette température de 2800°, la proportion de gaz combinés est de 1/2 seulement.

2° La température de combustion réelle décroît à mesure que la proportion du gaz inerte augmente dans le mélange, mais la valeur de x croît en même temps, ce qui revient à dire que la tension de dissociation diminue avec la température à laquelle est portée la vapeur d'eau.

2 ou 3 atmosphères, ont permis d'obtenir des températures bien supérieures à celles que l'on obtient sous la pression ordinaire.

554. **De la lumière qui accompagne la combustion.** — Un corps solide qui brûle devient incandescent dès que sa température est suffisamment élevée. Vers 400°, un corps solide devient rouge obscur ; à 1000°, il est déjà blanc, c'est-à-dire fortement lumineux. Les gaz sont toujours peu brillants, même à une température élevée ; leur éclat augmente beaucoup s'ils contiennent des particules solides portées à l'incandescence. Telle est la flamme du gaz oxygène et hydrogène, qu'on peut rendre presque aussi brillante que la lumière du soleil en y introduisant une petite pointe de chaux (lumière de Drummond). M. Kirchhoff a donné la véritable explication de ces différences. Les gaz absorbent peu la lumière à toutes les températures ; ils sont par là même peu éclairants, parce que le pouvoir émissif des corps pour la lumière est proportionnel à leur pouvoir absorbant. Un corps opaque qui absorbe facilement la lumière doit donc, à une même température, en émettre beaucoup plus qu'un gaz et, partant, devenir plus brillant.

555. **Inflammation.** — Un corps ne peut commencer à brûler que s'il est porté à une température convenable ; le phosphore et le potassium s'oxydent à la température ordinaire ; le charbon brûle seulement à la température du rouge. Pour que la combustion puisse continuer, il faut que la chaleur dégagée par l'oxydation des particules des corps qui brûlent développe assez de chaleur pour porter les particules voisines à la température d'inflammation.

Si l'on prend du charbon en poudre, l'inflammation, une fois produite, se communique au reste de la masse, parce que la chaleur dégagée par la combustion des parties qui brûlent est à peu près uniquement employée à chauffer les particules voisines. Il n'en est plus de même dans les charbons compacts et bons conducteurs : une portion de cette chaleur étant employée à chauffer toute la masse par conductibilité, il peut arriver que les particules voisines de celles qui brûlent ne soient pas suffisamment échauffées pour brûler à leur tour.

C'est le cas du coke, et surtout du charbon de cornue, qui s'éteignent dans l'air, mais qui peuvent brûler, quand ils sont bien enflammés, dans des fourneaux où l'air se renouvelle rapidement. Il en est de même pour le fer enflammé ; il continue au contraire à brûler dans l'oxygène, parce que la chaleur dégagée est employée presque tout entière à échauffer le métal ; sa grande conductibilité n'empêche pas l'inflam-

mation de se propager; mais, dans l'air, cette même quantité de chaleur serait partagée entre l'azote et le fer.

Le fer très divisé, les sulfures alcalins divisés sont au contraire facilement combustibles dans l'air; ils peuvent même s'y enflammer spontanément par suite de la chaleur dégagée par la condensation des gaz dans l'intérieur de leurs pores.

L'inflammation des mélanges gazeux présente quelques particularités dignes d'intérêt. Le mélange d'hydrogène et d'oxygène qui donne naissance à l'eau s'enflamme à une température peu élevée. D'expériences récentes de MM. Mallard et Le Chatelier il résulte, en effet, que les températures d'inflammation des mélanges d'hydrogène et d'oxygène, ou d'hydrogène et d'air seraient comprises entre les nombres suivants :

Hydrogène et oxygène.	(0,15 O, 0,85 H)	560° — 570°
— —	(0,30 O, 0,70 H)	552° — 569°
— —	(0,66 O, 0,33 H)	530° — 532°
— —	(0,70 air, 0,30 H)	552° — 555°
— —	(0,30 air, 0,70 H)	530° — 570

Ces nombres ont été déterminés en chauffant la masse gazeuse tout entière dans un réservoir en porcelaine chauffé dans un four à gaz, et il est remarquable de voir que la température d'inflammation est peu modifiée par l'addition d'une proportion même considérable d'un des gaz réagissants. Mais, si à un volume de mélange d'hydrogène et d'oxygène on ajoute 11 volumes d'oxygène ou 4 d'hydrogène ou 3 d'acide carbonique, le mélange n'est plus inflammable au contact d'un corps incandescent, c'est-à-dire que la combustion développée en un point ne se propage plus dans la masse.

Quant aux mélanges de protocarbure d'hydrogène et d'oxygène, MM. Mallard et Le Chatelier ont obtenu, pour la température d'inflammation, les limites suivantes :

0,70 O et 0,30 C^2H^4	600° — 650°
0,30 O et 0,70 C^2H^4	640° — 660°

Les températures d'inflammation des mélanges d'air et de protocarbure d'hydrogène sont comprises entre 750° et 640°.

Cependant Davy avait reconnu que l'on peut introduire dans des mélanges d'air et de protocarbure un charbon rougi (sans flamme), un fer rouge, sans en déterminer l'explosion; mais la haute tempé-

rature d'une flamme détermine la combustion dans la couche qu'elle touche, et si l'air n'est pas en trop grand excès, cette combustion se propage dans tout le reste de la masse. Le tableau suivant résume les expériences de Davy sur ce sujet :

Gaz hydrogène carboné.	Air.	
1	2	Le mélange brûle sans détonation.
1	6	S'enflamme avec légère détonation.
1	7	Détonation plus forte.
1	8	— croissante.
1	9 à 10	— décroissante.
1	15	Ne s'enflamme plus ; la flamme de la bougie s'élargit;
1	16 à 30	l'élargissement s'amoindrit de plus en plus.

Le mélange qui détone avec le plus de violence (1 volume pour 8 volumes d'air) ne contient pas tout à fait la proportion d'oxygène nécessaire à la combustion complète ; il faudrait prendre en effet 10 volumes d'air pour 1 volume d'hydrogène carboné; mais il faut remarquer qu'en augmentant la proportion d'oxygène, on augmente considérablement la proportion d'azote, ce qui diminue la combustibilité du mélange et peut le rendre moins détonant.

Il résulte donc, de ce travail de Davy, qu'un aérage actif des mines de houille, en augmentant la proportion d'air contenu dans les mélanges gazeux, peut neutraliser les funestes effets du feu grisou.

Si, dans les expériences de Davy, la température d'inflammation des mélanges d'air et de protocarbure d'hydrogène semble supérieure à celle qui a été déterminée par MM. Mallard et Le Chatelier, cela tient à une particularité constatée par ces derniers expérimentateurs. Ces mélanges ne s'enflamment jamais qu'au bout d'un certain temps. Dans les expériences de Davy, le gaz circulant au contact du métal chauffé ne subit pas une élévation de température suffisante. Mais si on remplace la barre de fer par un creuset de fer renversé, au fond duquel les gaz pourront s'accumuler et s'échauffer, il suffit de porter le creuset au rouge ordinaire pour obtenir l'inflammation du mélange gazeux. Mais, quelle que soit l'explication de ce retard à l'inflammation, les expériences précédentes montrent que, contrairement à ce que l'on admettait jusqu'ici, des corps portés au rouge, treillis en fils métalliques des lampes de mineurs, amadou, etc., pourront amener, dans des conditions spéciales, l'inflammation du grisou et occasionner par suite de graves accidents.

556. **Vitesse d'inflammation des mélanges gazeux.** — Tous les mélanges gazeux ne s'enflamment pas avec la même rapidité. Remplissons successivement un long tube de deux mélanges d'air avec de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans les proportions convenables pour la combustion complète, et enflammons le mélange, l'ouverture du tube étant en haut. Avec l'hydrogène nous aurons une combustion tellement rapide qu'il sera impossible d'en suivre la marche. Avec l'oxyde de carbone la combustion sera assez lente pour qu'on puisse mesurer la vitesse avec laquelle la flamme bleue se propagera en descendant dans le tube. Cette vitesse, qu'on peut appeler *vitesse d'inflammation*, diminue avec la proportion d'oxyde de carbone dans le mélange, qui cesse d'être combustible quand elle descend au-dessous de 20 pour 100.

Mais si, au lieu d'enflammer de tels mélanges par en haut, on détermine leur combustion en faisant jaillir une étincelle à leur partie inférieure, la vitesse d'inflammation devient bien plus considérable, et il en est de même lorsque, par un moyen quelconque, on détermine un mouvement dans le mélange gazeux au moment où on l'allume (Demondésir et Schlœsing).

La vitesse d'inflammation d'un mélange varie donc, pour une même composition, avec les conditions de l'allumage et l'état de mouvement ou de repos de ce mélange : sa valeur ne peut donc être déterminée que dans des conditions particulières, mais elle est indispensable à connaître lorsqu'on veut se rendre un compte exact de ce qui se passe dans les appareils où l'on utilise la combustion de mélanges gazeux. Pour montrer l'utilité de la considération des vitesses d'inflammation dans ces circonstances, il nous suffira d'analyser sommairement ce qui se produit dans les brûleurs de Bunsen et de Schlœsing.

557. **Brûleur de Bunsen.** — Cet appareil se compose essentiellement d'un tube en laiton, ouvert à sa partie supérieure et percé latéralement à sa partie inférieure de deux trous que l'on peut fermer ou ouvrir à volonté, au moyen d'une valve, c'est-à-dire d'un anneau percé d'un nombre égal de trous que l'on peut mettre en coïncidence avec ceux du tube ou que l'on peut amener sur les parties pleines du tube en fermant ses ouvertures (*fig.* 146). Dans l'axe du tube de laiton, à la hauteur des ouvertures latérales, débouche un petit tube qui amène le gaz de l'éclairage à la pression ordinaire; ce fluide, en s'élevant dans le tube avec une certaine vitesse, détermine un appel d'air par les ouvertures inférieures, lorsqu'elles sont ouvertes, et l'on peut ainsi obtenir, à la sortie du brûleur, un mélange à proportions variables de gaz d'éclairage et

d'air pouvant être enflammé et brûlant avec une flamme d'autant moins éclairante, mais d'autant plus chaude qu'il contient plus d'air.

Pour que la flamme ne rentre pas dans ces brûleurs, il faut nécessairement que la vitesse d'inflammation du mélange qui en sort soit infé-

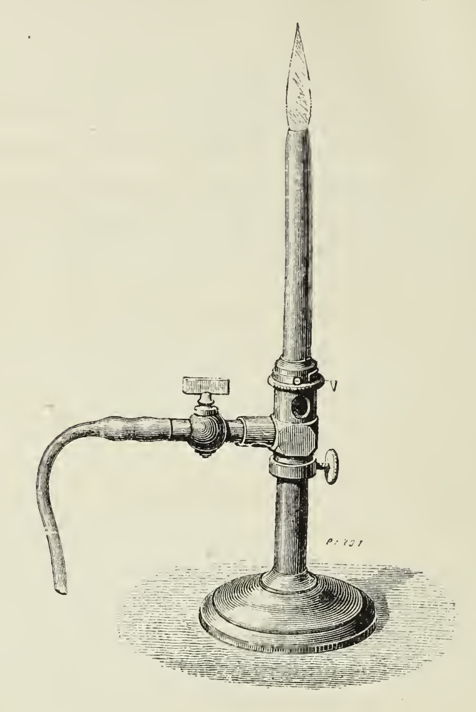


Fig. 146.

rieure à celle avec laquelle il s'élève dans le tube. Comme la vitesse d'inflammation d'un mélange de gaz et d'air dans les proportions convenables pour la combustion complète est très considérable, on ne peut y brûler que des mélanges imparfaits contenant un excès de gaz d'éclairage et ne donnant pas, par conséquent, toute la chaleur qu'on peut obtenir avec ce combustible.

558. **Brûleur de Schlœsing.** — Mais, en insufflant dans un tube assez long un mélange dans les proportions de la combustion compléte, avec une vitesse constante et peu supérieure à celle de son inflammation, on peut brûler le gaz de l'éclairage en produisant une flamme qui n'est pas sensiblement oxydante ou réductrice et dont la température est tellement élevée qu'elle peut servir à fondre du fer doux et même du platine.

Ce chalumeau se compose d'un tuyau recourbé A, ouvert d'un côté et de l'autre fermé par une partie sphérique B dans laquelle s'engage un tube d'un petit diamètre C, terminé par une tuyère et qui amène dans l'appareil de l'air comprimé à une atmosphère et demie. Autour de ce tube, la partie sphérique porte de petites ouvertures D par lesquelles l'air extérieur pénètre sous l'influence de l'aspiration produite dans le tuyau par l'air comprimé ; latéralement, le tuyau est muni d'une tubulure E par laquelle arrive le gaz de l'éclairage à la pression ordinaire (*fig.* 147). Ce gaz se mêle à l'air et ce mélange est, à la sortie du tube,

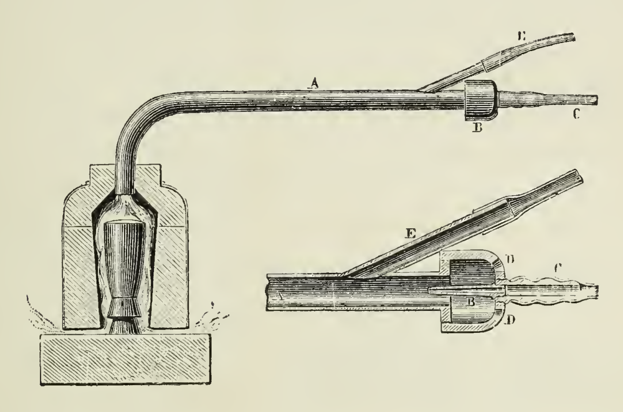


Fig. 147.

par suite des mouvements produits dans le tuyau par la détente de l'air comprimé, aussi homogène que possible.

Si l'on remplace le gaz de l'éclairage par l'hydrogène, la vitesse d'inflammation se trouvant augmentée, il faut donner au mélange une vitesse de sortie encore plus grande. Dans le cas du mélange d'hydrogène et d'oxygène, cette vitesse de sortie doit être énorme, si l'on veut empêcher la flamme de se propager à l'intérieur. On peut à la rigueur empêcher ce grave inconvénient au moyen de toiles métalliques placées vers l'extrémité du tube que traverse le mélange (560), mais il est prudent de ne se servir du gaz oxhydrique que dans un chalumeau à gaz séparés.

559. **Lampe sans flamme.** — Il est à remarquer que l'étincelle électrique ne peut déterminer la combustion des mélanges que la chaleur n'enflamme plus, mais il est toujours possible de déterminer la combinaison en faisant passer le mélange sur de la mousse de platine chauffée. Dans ce cas, la moindre trace d'oxygène dans l'hydrogène, mé-

langé ou non d'autres gaz, est accusée par la production d'une quantité correspondante d'eau.

Il arrive même qu'un fil de platine mis au rouge en contact de mélanges explosifs se maintient à cette température élevée, par suite d'une combustion qui s'effectue dans les pores de ce métal, sans cependant enflammer le mélange, si celui-ci n'est que difficilement combustible. On fait d'habitude cette expérience, connue sous le nom d'*expérience de la lampe sans flamme*, de la manière suivante : On met un peu d'éther dans un verre à pied que l'on ferme imparfaitement au moyen d'une carte portant en son centre un fil de platine enroulé en spirale (*fig.* 148). On commence d'abord par rougir le fil à l'aide d'une lampe à alcool, et on le plonge rapidement dans le mélange inflammable d'air et de vapeur d'éther, où il redevient parfaitement rouge. Il reste très longtemps à cet état sans que l'on ait à craindre l'inflammation de l'éther. On peut aussi mettre une spirale de platine au-dessus de la mèche d'une petite lampe alimentée par un mélange d'éther et d'alcool. La mèche doit à peine sortir, afin qu'on puisse très facilement l'éteindre en soufflant dessus. On l'enflamme d'abord, et quand le platine est rouge, on l'éteint. La volatilisation du liquide aspiré par la mèche suffit pour fournir au platine les principes comburants qui brûlent dans ses pores. On peut aussi chauffer la spirale de platine avec le dard du chalumeau (564), afin de la rougir plus vite et d'accélérer l'expérience.

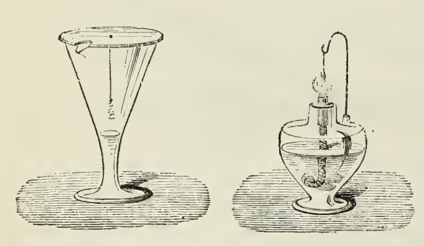


Fig. 148.

Davy, à qui nous devons cette découverte, a constaté que dans un mélange d'air et d'hydrogène carboné, contenant 1/3 de ce dernier gaz, le platine conservait indéfiniment son état d'incandescence sans enflammer le mélange. Si le mélange est plus riche en air, le platine peut en déterminer l'explosion. La spirale de platine se refroidirait rapidement, si le mélange contenait plus du tiers de son volume d'hydrogène carboné.

560. **Moyens d'éteindre les corps enflammés. — Toiles métalliques.** — Il est évident que toutes les causes qui amèneront le corps à une température inférieure à celle de son inflammation auront pour effet d'éteindre ce corps.

Pour les corps difficilement combustibles, le manque d'air ou la raréfaction de l'oxygène détermineront l'extinction du corps. Ainsi le charbon s'éteint dans une atmosphère partiellement dépouillée d'oxygène dans laquelle les animaux peuvent encore respirer. Un bâton de phosphore plongé dans cette atmosphère continue à y brûler tant qu'il y reste une trace d'oxygène.

L'insufflation de l'air froid sur une flamme a parfois le même effet; c'est ainsi qu'on éteint une bougie en soufflant dessus. Mais un des moyens les plus efficaces d'éteindre les flammes consiste dans l'emploi des toiles métalliques. Si l'on coupe avec une toile métallique la flamme d'une bougie, on voit sortir à travers les mailles de la toile une fumée, qu'on peut enflammer au-dessus de la toile au moyen d'une flamme. On prouve ainsi que les gaz n'ont perdu aucune de leurs propriétés chimiques au contact du métal; celui-ci a eu seulement pour effet de les refroidir. Aussi une toile métallique arrête d'autant mieux la flamme qu'elle est à maille plus serrée et d'une substance plus conductrice. Cette importante découverte est due à Davy, qui l'a utilisée dans la construction de la *lampe de sûreté*, destinée à prévenir les accidents causés par le feu grisou.

561. **Lampe de sûreté.** — Elle se compose essentiellement d'une lampe à huile, entourée d'un cylindre en toile métallique à maille serrée, séparant complètement la flamme de l'atmosphère extérieure. Si un mineur muni de cette lampe se trouve tout à coup au milieu d'un mélange détonant, et qu'il y ait explosion dans l'intérieur de la lampe, cette explosion ne pourra se propager au dehors, parce que la flamme, devant traverser la toile métallique, sera nécessairement éteinte. Ordinairement la flamme de la mèche s'éteint par suite de l'explosion; pour que le mineur ne soit pas dans l'obscurité complète, Davy a eu l'ingénieuse idée de suspendre dans la flamme une spirale de platine qui y est portée au rouge. Quand la flamme s'éteint par suite d'explosion, le platine se trouvant au contact d'un mélange détonant demeure incandescent, et fournit au mineur une lueur qui lui permet encore de se guider.

L'appareil de Davy présentait le grave inconvénient de donner peu de lumière; on emploie aujourd'hui la lampe de Combes, qui n'a pas ce défaut, tout en conservant les avantages de la lampe primitive.

La mèche de la lampe à huile est entourée d'un cylindre de cristal épais surmonté d'une cheminée en cuivre destinée à activer le tirage et entouré d'une toile métallique à petites mailles. A la partie infé-

rieure se trouvent deux ouvertures munies de toiles métalliques qui permettent à l'air de pénétrer dans la lampe. Enfin une spirale de platine est ordinairement suspendue au-dessus de la mèche, et se trouve portée au rouge par la flamme (*fig.* 149).

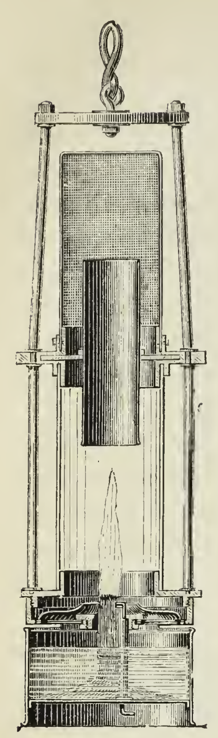


Fig. 149.

Les explosions du feu grisou sont encore malheureusement fréquentes, parce que les ouvriers mineurs commettent souvent l'imprudence d'enlever l'enveloppe qui doit les garantir. On comprend alors toute l'importance d'une ventilation active dans l'intérieur des galeries, quoique ce moyen soit insuffisant quand le feu grisou se dégage soudainement du sol en grande quantité, et vient au contact d'une lampe dépourvue de toile métallique.

562. **De la flamme.** — La flamme est toujours le résultat de la combustion d'une matière gazeuse. Le fer brûle sans flamme; le phosphore et le zinc, qui sont volatils, les gaz combustibles, brûlent tous avec une flamme plus ou moins brillante.

Quand des corps simples ou indécomposables brûlent, la flamme qu'ils produisent est partout homogène; il n'en est plus ordinairement de même, si les corps sont composés et facilement décomposables. L'intensité de la flamme et sa couleur varient en ses divers points, suivant la nature des substances qui s'y développent. La flamme de la bougie nous servira d'exemple (*fig.* 150).

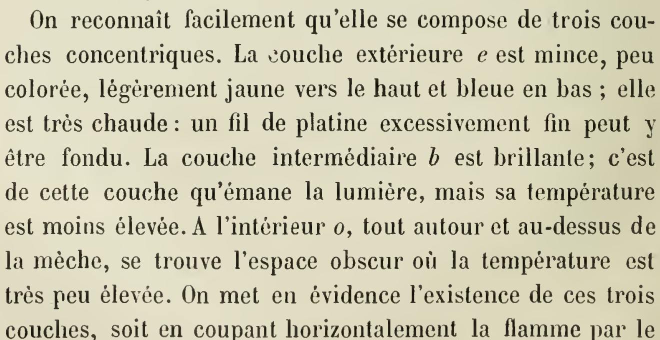


Fig. 150.

On reconnaît facilement qu'elle se compose de trois couches concentriques. La couche extérieure *e* est mince, peu colorée, légèrement jaune vers le haut et bleue en bas ; elle est très chaude : un fil de platine excessivement fin peut y être fondu. La couche intermédiaire *b* est brillante; c'est de cette couche qu'émane la lumière, mais sa température est moins élevée. A l'intérieur *o*, tout autour et au-dessus de la mèche, se trouve l'espace obscur où la température est très peu élevée. On met en évidence l'existence de ces trois couches, soit en coupant horizontalement la flamme par le milieu, au moyen d'une toile métallique, ce qui permet de les distinguer en regardant par-dessus, soit en tenant au travers de la flamme un

fil de platine assez mince; on remarque alors que c'est dans la partie extérieure de la flamme qu'il rougit à blanc, tandis que dans la partie centrale il rougit à peine. Encore ce dernier effet n'est-il dû qu'à la conductibilité du métal. On peut en effet introduire de la poudre contenue dans une petite cuiller d'ivoire dans la partie interne de la flamme sans l'enflammer; on a même pu y maintenir un peu d'argent fulminant, pendant quelques secondes, sans en déterminer l'explosion.

L'explication de ces divers phénomènes est très simple. La mèche qui plonge dans la cire fondue fait monter ce liquide vers sa partie supérieure dans les intervalles capillaires que laissent entre elles les fibres de coton. La cire, étant composée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, est décomposée par la chaleur de la flamme; il se produit une huile empyreumatique, divers carbures d'hydrogène et de l'oxyde de carbone, qui brûlent à leur tour pour donner de la flamme. Dans son contour extérieur, la flamme étant en contact avec de l'air en excès, la combustion est complète et la température très élevée; mais, comme les seuls produits qui peuvent y exister sont de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, la flamme est peu brillante. Dans la partie intermédiaire, les gaz ne brûlent qu'incomplètement, parce que l'air n'y pénètre qu'après avoir traversé la première couche; aussi est-ce l'hydrogène qui brûle le premier; une portion de carbone se trouve ainsi mise en liberté; ce corps solide porté à l'incandescence donne à la flamme l'éclat qu'elle possède. L'intervalle obscur est, pour ainsi dire, le réservoir de gaz résultant de la distillation de la cire amenée par la mèche. La partie inférieure de la couche extérieure *i* est bleuâtre, parce qu'il y brûle de l'oxyde de carbone et du carbure d'hydrogène, qui sont les premiers produits résultant de l'action d'une faible chaleur sur le liquide contenu dans la mèche.

563. **Lampe à double courant.** — La mèche de ces lampes, en coton tressé, est annulaire et baigne dans un réservoir où l'on fait arriver constamment un excès d'huile, qui s'écoule en partie par le bord supérieur du réservoir (lampe Carcel, lampe à régulateur). Si l'on enflamme cette mèche, on obtiendra une flamme annulaire dont les contours intérieur et extérieur seront en contact avec l'air; le gaz combustible se dégageant en abondance, la flamme prendra beaucoup de développement, donnera beaucoup de fumée et sera peu éclairante; mais si l'on entoure cette flamme d'une cheminée en verre qu'on peut baisser et élever à volonté, afin de régler le tirage, la combustion deviendra plus complète, et il sera possible d'obtenir une

lumière vive, sans dépôt sensible de charbon. On se fera une idée exacte de la constitution de cette flamme en la supposant formée par la réunion d'un certain nombre de bougies, dont les mèches placées au contact formeraient un anneau d'une faible épaisseur relativement à son diamètre. La coupe verticale de cette flamme doit donc représenter celle de deux bougies placées aux extrémités du diamètre par lequel on ferait cette coupe; c'est ce que représente la figure 151. Le tirage produit par la cheminée diminue seulement l'épaisseur des couches sans rien changer à leur disposition. On voit facilement qu'un courant d'air trop actif aurait pour effet de brûler les gaz presque au sortir de la mèche; le cône intérieur pourrait être brillant, mais il aurait peu d'étendue, et, par conséquent, l'éclat total se trouverait diminué.

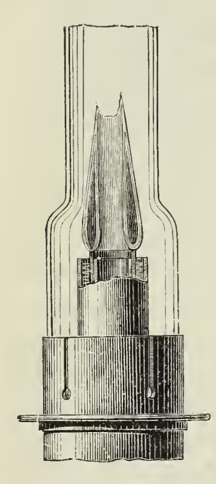


Fig. 151.

Cet éclat sera le plus grand possible quand, la combustion étant d'ailleurs complète, le cône intérieur brillant aura son maximum d'étendue.

La combustion des flammes du gaz de l'éclairage ne diffère pas de celle que nous venons d'indiquer. Si le gaz s'échappe par une seule ouverture, la flamme est assimilable à celle de la bougie; si le bec de gaz est cylindrique est entouré d'une cheminée en verre, sa flamme est assimilable à celle de la lampe à double courant; il n'y a de changement que dans le remplacement de la mèche par un réservoir annulaire qui fournit le gaz. Quant aux flammes qui éclairent les rues, elles sont produites par une large nappe de gaz formée de deux couches extérieures peu brillantes, parce que la combustion y est complète, et d'une couche intérieure contenant un excès de charbon, qui donne à la flamme son éclat. En augmentant l'étendue de la couche intérieure par un écoulement convenable du gaz, on produit une vive clarté.

564. **Du chalumeau.** — On se sert, dans les laboratoires, de la flamme d'une bougie ou d'une chandelle alimentée par un chalumeau à air, pour produire sur de petites quantités de matière des effets calorifiques, accompagnés parfois de phénomènes d'oxydation ou de réduction. Ce chalumeau se compose d'un cône évasé, creux, portant latéralement dans sa partie large un petit tube terminé par un étroit orifice (*fig.* 152). Avec un peu d'habitude, on parvient, en insufflant

de l'air avec la bouche dans le réservoir, à obtenir un filet continu d'air, de vitesse plus ou moins grande, qu'on règle à volonté. On dirige ce filet d'air dans la flamme d'une bougie, qui s'infléchit et prend la forme d'un cône composé, comme dans la lampe à double courant d'air, de trois parties concentriques. Ces trois parties, *a*, *b*, *c*, sont représentées par la figure 153. L'intérieure assez étroite, qui se termine par une pointe bleue, possède une température élevée, parce que l'air, insufflé par la bouche, y détermine la combustion complète. Le maximum de température a lieu à la pointe, où commence la zone intermédiaire brillante *b*; c'est là, en effet, que la combustion est complète, sans excès d'air. En effet, dès qu'on pénètre dans la zone brillante, l'air est nécessairement en défaut, puisque son éclat est dû à des particules incandescentes de carbone. Néanmoins la température est encore fort élevée dans cette portion de la flamme. Enfin le cône externe *c* est pâle, il est le siège d'une combustion complète, car l'air extérieur y afflue. Si donc on veut produire un simple phénomène de fusion, on dirigera sur un fragment de la matière à fondre placée sur un charbon ou tenu à l'extrémité d'un fil de platine, la pointe bleue du cône intérieur. Les réductions des oxydes s'opéreront dans la couche brillante, tandis que la zone extérieure servira à produire les phénomènes d'oxydation. Le grillage de la plupart des substances n'exige pas une température bien élevée, mais un grand excès d'air ; on chauffera donc la substance dans les parties les plus extérieures de la flamme.

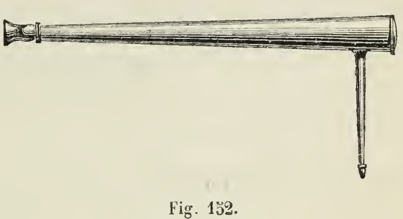


Fig. 152.

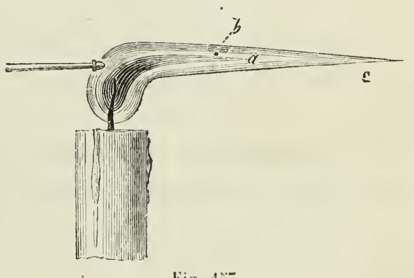


Fig. 153.

CHAPITRE XVIII

SULFURE DE CARBONE, CYANOGÈNE, PRINCIPAUX COMPOSÉS DU CYANOGÈNE

SULFURE DE CARBONE

$C^2S^4 = 76$. . . . . $4^{vol.}$
$CS^2 = 76$.

565. **Préparation.** — Le sulfure de carbone prend naissance quand on fait passer de la vapeur de soufre sur du charbon porté au rouge.

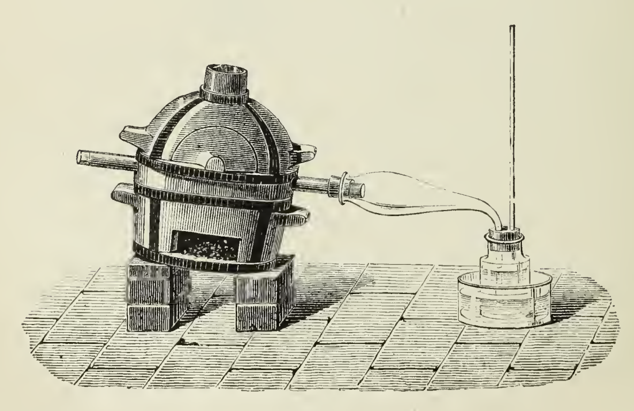


Fig. 154.

Cette réaction peut être effectuée de la façon suivante. On chauffe, dans un fourneau à réverbère, un tube de porcelaine légèrement incliné, rempli de braise de boulanger fortement calcinée (*fig.* 154). Le

tube est muni d'une allonge recourbée qui va plonger dans le fond d'un vase rempli d'eau et portant un tube de dégagement ; l'autre extrémité du tube est fermée par un bouchon de liège. Quand le charbon est porté au rouge, on introduit de temps en temps quelques morceaux de soufre en bâtons et on bouche l'appareil. Le soufre fond, coule vers la partie incandescente du tube et se réduit en vapeurs qui se combinent au charbon. Le sulfure de carbone formé va se condenser en grande partie dans l'eau du flacon refroidi ; une petite portion se dégage en vapeurs avec des gaz acide sulfhydrique, oxyde de carbone et hydrogène carboné ou libre. Le soufre échappé à la combinaison se condense dans l'allonge. On explique la production des divers gaz qui accompagnent le sulfure de carbone de la manière suivante : le charbon contient toujours de l'hydrogène (496), de là le carbure d'hydrogène et l'hydrogène sulfuré produits ; quant à l'oxyde de carbone, il provient ainsi que l'hydrogène libre, de l'eau du bouchon, qui se trouve décomposée par le charbon en excès (507).

Le sulfure de carbone, plus dense que l'eau, se sépare facilement de l'eau. Il suffit de le mettre dans un entonnoir effilé que l'on bouche avec le doigt ; il se rassemble à la partie inférieure. Quand il est devenu transparent, on débouche un peu le bec de l'entonnoir et on le recueille dans un flacon. On bouche de nouveau le bec dès que l'eau s'en approche. En ajoutant au sulfure quelques fragments de chlorure de calcium, on lui enlève le peu d'eau qu'il peut encore contenir ; il ne reste plus qu'à le distiller. Cette dernière opération a pour but de séparer le sulfure de carbone du soufre qu'il dissout. On devra distiller au bain-marie, dans un appareil composé d'une cornue, d'une allonge et d'un ballon tubulé, muni d'un tube qui conduira les vapeurs loin du fourneau qui sert à chauffer l'eau. La vapeur de sulfure de carbone est, en effet, très inflammable, et elle forme en se mélangeant à l'air un gaz très explosif.

On produit le sulfure de carbone en grand dans l'appareil représenté ci-après (*fig.* 155). V est un vase en fonte, surmonté d'un tube T par lequel on introduit le charbon ; ce tube porte une tubulure latérale *t* qui conduit la vapeur dans les appareils de condensation. Le vase V porte à sa partie inférieure un ajutage incliné qu'on peut fermer par une porte à charnière. C'est par là qu'on introduit le soufre quand la cornue est chaude.

L'appareil de condensation se compose d'un vase intermédiaire H, où se condensera le soufre en excès, et d'un réfrigérant composé de trois

vases cylindriques superposés, entourés d'eau froide. L'inférieur porte un tube vertical descendant, par lequel on peut faire écouler le sulfure de carbone liquide, à un moment donné. Lorsqu'on vide l'appareil de sulfure de carbone, on évite la rentrée de l'air dans le condensateur, et les explosions qui pourraient en résulter à cause du voisinage du fourneau, en bouchant l'extrémité de la tubulure *t* avec un tampon de linge que l'on introduit par une porte à charnière G.

Avec une cornue en fonte, de 2 mètres de hauteur et d'une section

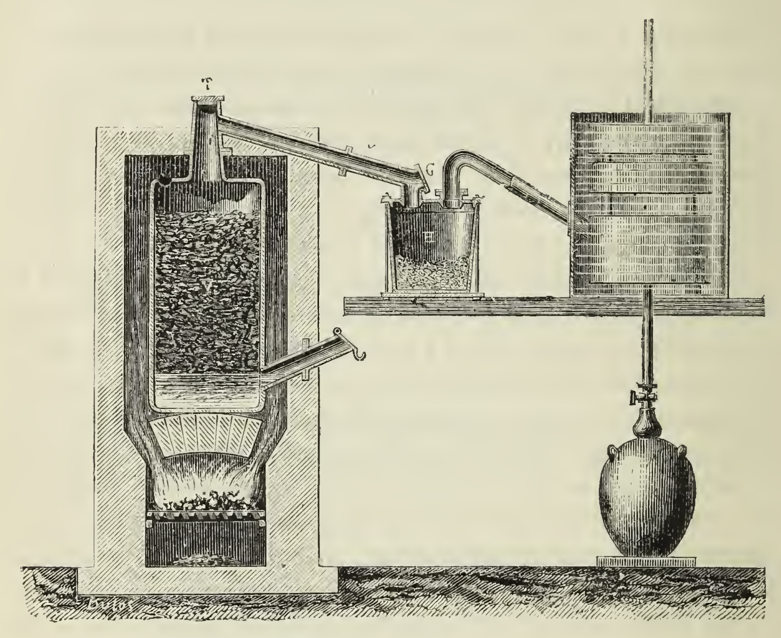


Fig. 155.

elliptique de 1 mètre sur 40 centimètres, on prépare journellement 200 litres de sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone du commerce contient toujours un peu d'eau et de soufre ; on le dessèche et on le distille comme il a été dit plus haut. Ainsi préparé, il contient encore certains produits sulfurés peu connus qui lui communiquent son odeur pénétrante et fétide. On les détruit en ajoutant au sulfure de carbone 1/2 p. 100 de sublimé corrosif qui se combine à la matère fétide (Cloez). On décante après vingt-quatre heures. Le mercure produit le même effet (Sidot).

566. **Propriétés physiques.** — C'est un liquide incolore, d'une

odeur éthérée lorsqu'il est pur, d'une saveur âcre et brûlante. Il réfracte fortement la lumière. Sa densité est 1,263 ; il bout à 45°, sa densité de vapeur est 2,645. Si l'on évapore rapidement le sulfure de carbone sous le récipient de la machine pneumatique, il produit un froid de 60°, plus que suffisant pour congeler le mercure. Il dissout facilement le soufre, le sélénium, le phosphore, les corps gras, etc. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

567. **Action de la lumière.** — Le sulfure de carbone exposé à la lumière diffuse, laisse déposer peu à peu une poudre brune qui a la même composition centésimale qu'un protosulfure de carbone, C^2S^2. C'est donc ou le protosulfure de carbone ou un isomère (Sidot).

568. **Propriétés chimiques. — Action de l'oxygène.** — Il est facilement combustible; les produits qui résultent de son union avec l'oxygène sont de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique :

$$C^2S^4 + 12\,O = C^2O^4 + 2S^2O^4.$$

L'oxygène chargé de vapeurs de sulfure de carbone constitue un mélange très-explosif ; on en peut faire l'expérience sans danger en introduisant dans un eudiomètre à mercure, d'abord une petite quantité d'oxygène, puis un volume à peu près égal d'oxygène ayant traversé du sulfure de carbone à la température ordinaire. Si l'on fait passer une étincelle dans le mélange, il se produit une explosion assez forte ; on trouve ensuite dans l'eudiomètre un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique avec un excès d'oxygène. On doit donc éviter avec soin l'inflammation des mélanges d'air et de vapeur de sulfure de carbone. Un mélange de bioxyde d'azote et de vapeur de sulfure de carbone brûle avec une flamme bleue très-riche en rayons chimiques, capable de déterminer la combinaison du chlore et de l'hydrogène.

569. **Action de l'hydrogène.** — M. A. Girard, en faisant agir sur le sulfure de carbone un mélange d'acide sulfurique et de zinc, a obtenu, en même temps qu'un dégagement d'hydrogène sulfuré, un corps cristallisé volatil vers 130° et dont la formule est $C^2H^2S^2$ ou plus probablement $C^4H^4S^4$.

570. **Action du chlore.** — Le chlore sec agit sur le sulfure de carbone à la température ordinaire et le transforme en chlorosulfure $C^2S^2Cl^2$ et en chlorure de soufre. A une température élevée, le mélange de chlore et de vapeurs de sulfure de carbone donne du chlorure de carbone C^2Cl^4 et du chlorure de soufre.

571. **Action de l'eau.** — M. Berthelot a obtenu, en filtrant ce corps dans de l'air humide, un hydrate cristallisé de sulfure de carbone, qui contiendrait 27 p. 100 d'eau environ. M. Duclaux en a obtenu un autre mieux défini, contenant seulement 10,6 p. 100 d'eau et correspondant par conséquent à la formule C^2S^4,HO.

572. **Action des métaux et des oxydes.** — Les métaux décomposent le sulfure de carbone à une température plus ou moins élevée ; il se produit un sulfure et du charbon est mis en liberté ; les oxydes sont transformés par lui en sulfures à la température du rouge ; il se dégage en même temps de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. C'est par cette réaction que M. Fremy a préparé les sulfures d'aluminium, de bore et de silicium.

573. **Combinaison avec les sulfures.** — Le sulfure de carbone peut s'unir aux sulfures alcalins pour former des composés représentés par la formule $2KS,C^2S^4$, qui sont les analogues des carbonates ; aussi a-t-on appelé ce composé acide sulfocarbonique, pour rappeler cette analogie.

574. **Composition.** — Le sulfure de carbone contient :

Carbone. . . .	6	ou en centièmes :	Carbone.	15,7
Soufre.	32		Soufre.	84,3
	38			100,0

1 volume de cette vapeur de sulfure de carbone contient 1 volume de vapeur de soufre et 1/2 volume de vapeur de carbone. On voit, en effet, que

le poids de 1 volume de vapeur de soufre.	2,220
ajouté au poids de 1/2 volume de vapeur de carbone. . .	0,414
donne.	2,634

qui diffère peu de 2,645, nombre donné par l'expérience.

Berzélius et Marcet ont déterminé la composition du sulfure de carbone par le procédé suivant. On adapte à un petit tube de porcelaine, contenant de l'oxyde de fer et chauffé dans un fourneau, une petite cornue dans laquelle on introduit le sulfure de carbone à analyser. L'autre extrémité du tube de porcelaine est munie d'un tube abducteur, dont l'extrémité se rend sous le mercure, et qui porte dans son milieu un renflement que l'on entoure d'un mélange de glace et de sel marin. Le tube de porcelaine étant incandescent, on chauffe très-doucement la cornue, le sulfure distille lentement et sa vapeur traverse l'oxyde, où

elle est décomposée, en donnant du sulfure métallique, de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. Ces deux gaz sont recueillis dans une cloche. En conduisant bien l'opération, il ne se condense aucune trace de sulfure de carbone dans le renflement du tube de verre, ce qui prouve que la décomposition est totale.

Les gaz sont séparés l'un de l'autre par le borax, qui absorbe le gaz sulfureux et qui est sans action sur l'acide carbonique, et par leur volume on juge de la quantité de soufre et de carbone qu'ils contiennent. Retirant ensuite la matière du tube, on la dissout dans l'eau régale, pour transformer le soufre absorbé en acide sulfurique que l'on dose à l'état de sulfate de baryte. Le poids du soufre contenu dans ce sulfate est ajouté à celui de l'acide sulfureux recueilli.

575. **Usages du sulfure de carbone.** — On l'emploie principalement dans la vulcanisation du caoutchouc ; il sert à dissoudre le soufre que l'on incorpore au caoutchouc pour lui communiquer l'élasticité permanente qu'il possède quand il subit cette préparation.

OXYSULFURE DE CARBONE

$C^2O^2S^2 = 60$. . . . . $4^{vol.}$
$COS = 60$.

Ce composé, intermédiaire entre l'acide carbonique et le sulfure de carbone, a été découvert par M. Than.

576. **Préparation.** — On introduit, dans un mélange refroidi de 5 volumes d'acide sulfurique et de 4 d'eau, du sulfocyanure de potassium pulvérisé, tant que la masse reste liquide. Le dégagement d'oxysulfure s'établit, mais, comme il entraîne avec lui un peu d'acides cyanhydrique et formique et de sulfure de carbone, on le fait passer à travers des tubes en U dont le premier renferme du coton, imprégné d'oxyde de mercure humide pour retenir les acides, et le second du caoutchouc naturel coupé en petits morceaux pour absorber le sulfure de carbone. On débarrasse plus sûrement le gaz des vapeurs de sulfure de carbone, entraînées en le faisant passer à travers une colonne de charbon de bois calciné (Ilosvay). On dessèche ensuite avec du chlorure de calcium et l'on recueille le gaz sur le mercure :

$$2(KS,C^2AzS) + 2(S^2O^6,H^2O^2) + 2H^2O^2 = 2KO,S^2O^6 + 2AzH^4O,S^2O^6 + 2C^2O^2S^2.$$

Comme l'indique la formule de la réaction, on voit que les éléments

de 4 équivalents d'eau interviennent dans la formation d'un équivalent d'oxysulfure, l'hydrogène s'unit à l'azote avec un équivalent d'oxygène pour former l'oxyde d'ammonium; un équivalent d'oxygène s'unit au potassium et les deux autres entrent dans la composition de l'oxysulfure. Les autres produits dont nous avons parlé ne sont que secondaires.

577. **Propriétés.** — Gaz d'une odeur qui se rapproche beaucoup de celle des eaux sulfureuses chargées d'acide carbonique; sa densité est 2,146.

L'eau absorbe environ son volume d'oxysulfure et donne un liquide d'une saveur sucrée, puis sulfureuse comme celle des eaux minérales sulfurées. On croit même que certaines de ces eaux contiennent une certaine quantité d'oxysulfure. Cette solution s'altère peu à peu, l'oxysulfure se transforme en acide carbonique et en acide sulfhydrique :

$$C^2S^2O^2 + 2HO = C^2O^4 + 2SH.$$

Comprimé dans l'appareil Cailletet, l'oxysulfure de carbone se liquéfie,

A 0°, sous la pression de	. . . .	$12^{atm},5$
10°,7 —	. . . .	17 ,5
85°,0 —	. . . .	80 ,0

Le point critique est situé à 105° (Ilosvay).

Il brûle avec une flamme peu éclairante en donnant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux à volumes égaux. Mélangé à 1 vol. 1/2 d'oxygène, il forme un mélange détonant :

$$\underset{4^v.}{C^2O^2S^2} + \underset{6^v.}{6\,O} = \underset{4^v.}{C^2O^4} + \underset{4^v.}{S^2O^4}.$$

Le cuivre, l'argent, le fer divisé le décomposent à chaud, en donnant un sulfure et de l'oxyde de carbone.

Le gaz ammoniac se combine immédiatement avec l'oxysulfure de carbone, en donnant un beau corps cristallin résultant de l'union de 2 volumes d'ammoniaque pour 1 d'oxysulfure,

$$C^2O^2S^2 + 2AzH^3 = C^2O^2S^2Az^2H^6,$$

qui se dédouble à 100° en sulfocyanure d'ammonium et eau (Berthelot),

$$C^2O^2S^2Az^2H^6 = C^2AzS,AzH^4S + 2HO.$$

Sa dissolution, légèrement chauffée avec du carbonate de plomb, donne du sulfure de plomb et du cyanate d'ammoniaque qui se transforme immédiatement en un produit isomérique, l'urée :

$$C^2O^2S^2Az^2H^6 = 2HS + C^2AzO,AzH^4O.$$

CYANOGÈNE (Azoture de carbone).

$C^2Az = 26$. . . . . 2 vol.

ЄAz = 26.

La découverte du cyanogène est due à Gay-Lussac (1814) ; elle a exercé une grande influence sur les progrès de la chimie, en montrant que des corps composés peuvent jouer dans leurs combinaisons, le rôle chimique attribué jusque-là aux corps simples ou radicaux. Nous avons déjà dit aussi que la connaissance de la composition de l'acide cyanhydrique avait fixé les idées des chimistes sur la véritable constitution des hydracides. On a donné à ce corps le nom de cyanogène (κύανος, bleu), parce qu'il existe dans le bleu de Prusse, où il est combiné au fer.

578. **Préparation.** On introduit dans une petite cornue de verre 20 à 30 grammes de cyanure de mercure, bien desséché (*fig.* 156) ; on

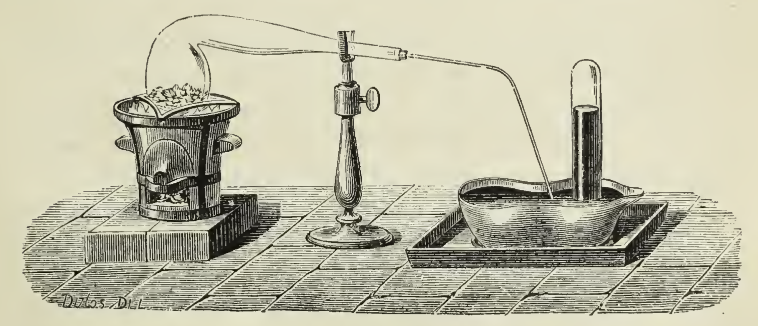


Fig. 156.

chauffe sur quelques charbons incandescents ; le cyanure se décompose en mercure qui ruisselle contre les parois de la cornue, et en

cyanogène que l'on recueille sur le mercure. Il se produi en même temps une matière noire, qui a la composition du cyanogène ; c'est le *paracyanogène*, qui reste comme résidu dans la cornue.

579. **Propriétés physiques.** — C'est un gaz doué d'une odeur excessivement vive et pénétrante, rappelant celle du kirsch ; sa densité est 1,806. Il se liquéfie sous une pression de 3 à 4 atmosphères à la température de — 20°, ou bien à la pression ordinaire, à l'aide du froid produit par l'évaporation rapide de l'acide sulfureux liquide ; il suffit alors de souffler sur le cyanogène liquide, pour le voir se solidifier sous l'influence du froid produit par sa propre évaporation. L'eau en dissout quatre fois son volume, mais la dissolution s'altère rapidement ; l'alcool en dissout une quantité bien plus considérable.

Le cyanogène est formé à partir des éléments avec absorption de chaleur (Berthelot).

On a :

$$C^2 \text{(diamant)} + Az = C^2Az \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -38^{cal},5$$

Le cyanogène est donc un corps *explosif*. Cependant on peut chauffer ce gaz à une haute température sans le décomposer. Lorsqu'on fait éclater des étincelles électriques dans une éprouvette renfermant du cyanogène, le carbone se dépose sur les parois, et le résidu gazeux est de l'azote. La décomposition peut devenir complète, sans que le volume gazeux change.

Mais la décomposition devient explosive lorsqu'on fait éclater dans une éprouvette renfermant du cyanogène, une capsule de fulminate de mercure (Berthelot). Un mélange de bioxyde d'azote et de cyanogène ($C^4Az^2 + 4\,AzO^2$) détone par une forte étincelle ; ce même mélange brûle progressivement à l'approche d'un corps incandescent.

580. **Propriétés chimiques.** — Le cyanogène est combustible ; il brûle dans l'air, avec une belle flamme pourpre, en se transformant en azote et en acide carbonique,

$$C^2Az + O^4 = C^2O^4 + Az.$$

2 volumes de cyanogène exigent 4 volumes d'oxygène pour que la combustion soit complète : il se forme 4 volumes d'acide carbonique et 2 volumes d'azote sont mis en liberté. Le volume du gaz produit par la combustion est donc le même que le volume du mélange initial.

Il s'unit directement avec l'hydrogène sous l'action de la chaleur pour former l'acide cyanhydrique (585). Il forme avec l'oxygène, le soufre, le chlore, le brome et l'iode, d'une manière indirecte, des composés bien définis. Il s'unit directement avec quelques métaux, comme le potassium (Gay-Lussac), le fer, le zinc, le cadmium (Berthelot), et indirectement avec tous. Ses propriétés chimiques, et surtout la composition de l'acide qu'il donne en s'unissant à l'hydrogène, le rapprochent du chlore, du brome et de l'iode.

Nous avons dit que sa dissolution aqueuse s'altérait rapidement et devenait brune. Parmi les produits qui prennent naissance dans l'action réciproque de l'eau et du cyanogène, on trouve l'oxalate d'ammoniaque, qui présente, avec le cyanogène, le rapport remarquable de composition déjà signalé entre le protoxyde d'azote et l'azotate d'ammoniaque (160). On a, en effet :

$$2(C^2Az) + 4H^2O^2 = C^4(AzH^4)^2O^8.$$

Aussi obtient-on du cyanogène, quand on distille de l'oxalate d'ammoniaque avec de l'acide phosphorique anhydre. Cette tendance du cyanogène à se combiner avec 4 équivalents d'eau se retrouve dans la plupart de ses composés, et permet d'expliquer la facilité avec laquelle ces corps se transforment en sels ammoniacaux.

Le cyanogène s'unit à l'acide sulfhydrique en deux proportions, et donne naissance aux composés :

$$C^4Az^2H^2S^2 = 2C^2Az + 2HS.$$
$$C^4Az^2H^4S^4 = 2C^2Az + 4HS.$$

On obtient le premier en faisant réagir le cyanogène en excès et l'acide sulfhydrique en présence d'un peu d'eau, dans un grand flacon dont les parois se tapissent bientôt de longues aiguilles jaunes. Le second s'obtient en faisant arriver les deux gaz dans l'alcool, l'acide sulfhydrique étant en excès; il se dépose bientôt des cristaux orangés.

581. **Composition.** — La composition du cyanogène peut se déduire de l'analyse eudiométrique.

On introduit dans l'eudiomètre à mercure 100 volumes de cyanogène et 300 volumes d'oxygène. Après le passage de l'étincelle, on trouve que le volume n'a pas varié, mais les 400 volumes contenus dans l'eudiomètre sont formés de 200 volumes d'acide carbonique, de 100 volumes d'azote et de 100 volumes d'oxygène, mis en excès. On le démontre en

introduisant dans le mélange une dissolution de potasse qui absorbe l'acide carbonique, puis un bâton de phosphore pour enlever l'oxygène ; il reste enfin 100 volumes d'azote. Comme on sait que 200 volumes d'acide carbonique contiennent 100 volumes de vapeur de carbone, il en résulte que 100 volumes de cyanogène contiennent :

100 volumes d'azote
et 100 volumes de vapeur de carbone.

La considération des densités permet de vérifier cette composition : si

à la densité de l'azote.	0,9714
on ajoute celle de la vapeur de carbone	0,8284
on obtient.	1,7998

nombre qui diffère très peu de 1,806, trouvé expérimentalement.

On peut représenter la composition du cyanogène par la formule C^2Az qui correspond à 2 volumes, puisque 2 volumes de ce gaz contiennent 2 volumes d'azote (Az) et 2 volumes de vapeur de carbone (C^2). On la représente également par le symbole simple Cy, afin d'exprimer qu'il se comporte comme un radical. Il est bien entendu que Cy équivaut à $C^2Az = 26$.

582. **Circonstances dans lesquelles le cyanogène se produit.** — Le cyanogène se produit toutes les fois que du charbon et de l'azote, libres ou naissants, se trouvent en présence d'une base ou de carbonates alcalins. — Exemples :

1° On calcine des matières animales azotées (sang, corne, chair musculaire, etc.) avec du carbonate de potasse pour produire des cyanures alcalins.

2° On fait passer un courant d'azote ou d'air atmosphérique sur un mélange de carbonate de baryte et de charbon ; à une température peu élevée, il se produit du cyanure de baryum.

583. **Paracyanogène.** — Le paracyanogène se forme toujours quand on décompose par la chaleur les cyanures d'argent ou de mercure. Pour préparer le paracyanogène, MM. Troost et Hautefeuille décomposent le cyanure de mercure par la chaleur à 440°, en tubes scellés. Pour débarrasser le produit du mercure qui s'y trouve intimement mélangé, on fait passer dans le tube, porté de nouveau à 440°, et ouvert à ses deux extrémités, un courant de cyanogène gazeux qui entraîne le métal.

Chauffé en vase clos, dans le vide, le paracyanogène se transforme

en cyanogène et la décomposition est limitée. Nous avons étudié ces transformations isomériques inverses (68), nous n'avons pas à y revenir ici.

ACIDE CYANHYDRIQUE

C^2AzH ou $CyH = 27$. . . . . . . $4^{vol.}$
$CAzH = 27$.

L'acide cyanhydrique a été découvert par Scheele en 1782; on lui a donné d'abord le nom d'*acide prussique*, parce qu'il avait été extrait du bleu de Prusse (cyanure de fer). Gay-Lussac, en 1811, l'obtint anhydre et en fit connaître la composition.

584. **Préparation.** — On introduit dans une cornue 30 grammes de cyanure de mercure pulvérisé et 20 grammes d'acide chlorhydrique concentré du commerce, on chauffe légèrement (*fig.* 157); il se dégage

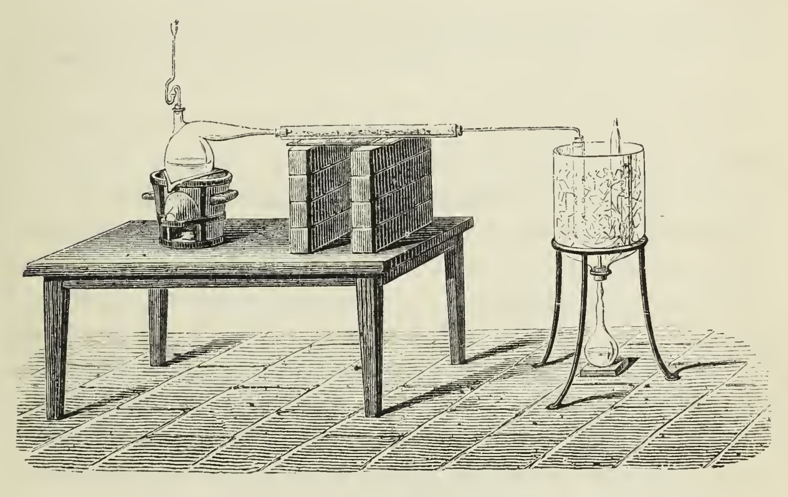


Fig. 157.

de l'acide cyanhydrique qui entraîne avec lui un peu d'acide chlorhydrique et de vapeur d'eau. Pour le purifier, on fait passer la vapeur qui se dégage de la cornue à travers un tube horizontal, contenant dans la première moitié du marbre concassé, et dans la seconde du chlorure de calcium fondu. Le marbre ou carbonate de chaux retient l'acide chlorhydrique en dégageant de l'acide carbonique, et la vapeur d'eau est absorbée par le chlorure de calcium. L'acide cyanhydrique se rend par un tube abducteur dans un tube en U refroidi par un mé-

lange réfrigérant de glace et de sel, où il se condense à l'état liquide ou même solide. Pour que cet acide ne se liquéfie pas dans le tube horizontal, on mettra celui-ci sur une petite grille sur laquelle on placera quelques charbons à une certaine distance du tube. Il est prudent d'opérer en plein air, car les vapeurs d'acide cyanhydrique constituent un poison foudroyant.

Ce procédé ne fournit guère que les deux tiers de la quantité d'acide théorique, parce qu'il se produit une combinaison de l'acide avec le chlorure de mercure qui ne se décompose qu'à une température assez élevée. MM. Bussy et Buignet évitent la production de ce composé en ajoutant au mélange d'acide et de cyanure du chlorhydrate d'ammoniaque, qui s'unit au chlorure de mercure à mesure qu'il se produit. Ils obtiennent ainsi un rendement de 95 pour 100. Mais l'acide ainsi obtenu est impur; il ne renferme que 99,1 à 99,2 pour 100 d'acide anhydre (Arm. Gautier).

Vauquelin préparait l'acide cyanhydrique en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré bien desséché sur du cyanure de mercure ou du cyanure d'argent secs.

La décomposition du ferrocyanure de potassium ($FeCy^3K^2$) par l'acide sulfurique étendu fournit l'acide pur, si l'on prend, pour effectuer la réaction, les précautions suivantes, indiquées par M. Gautier.

On introduit dans une cornue tubulée 4 parties de sable, 10 parties de ferrocyanure en poudre, et 14 parties d'eau préalablement mélangées à 8 parties d'acide sulfurique, et l'on chauffe légèrement. L'acide se dégage par un long tube incliné adapté au col de la cornue, tandis que les matières moins volatiles retombent dans la cornue. Ce tube est relié à une longue colonne verticale de chlorure de calcium, et l'acide, après s'être desséché, vient se rendre dans un récipient tubulé renfermant du chlorure de calcium fondu et plongé dans de l'eau tiède. Il se rend de là dans un tube plongé dans un mélange réfrigérant où il se condense. Une partie de l'acide cyanhydrique reste fixée sur le chlorure de calcium; on le chasse, vers la fin de l'opération, en chauffant légèrement le tube vertical qui le contient.

La réaction peut être formulée ainsi :

$$\underset{\text{Cyanoferrure de potassium.}}{4(FeCy^3K^2)} + 3(S^2O^6,H^2O^2) = 3(2KO,S^2O^6) + 6(CyH) + \underset{\text{Cyanoferrure de potassium et de fer.}}{2(FeCy^3.FeK)}$$

Enfin, quand on veut seulement obtenir l'acide cyanhydrique aqueux

on distille, d'après Wöhler, un mélange de 19 parties en poids de cyanoferrure jaune de potassium en poudre avec 7 parties d'acide sulfurique et 14 d'eau. On n'introduit le cyanoferrure dans l'acide étendu que lorsque le mélange est bien refroidi.

585. **Synthèse de l'acide cyanhydrique.** — L'acide cyanhydrique gazeux est formé, à partir des éléments (carbone diamant) avec une absorption de chaleur de — $14^{cal},1$. Mais à partir du cyanogène et de l'hydrogène la combinaison serait accompagnée d'un dégagement de chaleur. Nous avons, en effet,

$$C^2 + Az + H = C^2AzH \quad - 14^{cal},1$$
$$C^2 + Az = C^2Az \quad - 38^{cal},5$$

La différence de ces deux nombres donne la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique à partir du cyanogène et de l'hydrogène. Cette différence est de $+ 24^{cal},2$.

Cette chaleur de formation est comparable à celle de l'acide chlorhydrique,

$$Cl + H = HCl \quad + 22^{cal},0.$$

La formation de l'acide cyanhydrique par la combinaison directe du cyanogène et de l'hydrogène a été obtenue en effet par M. Berthelot. Les deux gaz, mélangés à volumes rigoureusement égaux, chauffés dans un tube de verre dur, scellé à la lampe, et maintenus pendant plusieurs heures à 500-550°, se sont combinés presque intégralement. Une petite quantité de cyanogène s'était transformée en paracyanogène. L'acide cyanhydrique ne donne d'ailleurs, à cette température, aucun signe de dissociation.

Nous avons vu que la synthèse de l'acide cyanhydrique avait été obtenue par M. Berthelot en faisant éclater des étincelles électriques dans un mélange d'acétylène et d'azote (537). Mais cette réaction est limitée, car, inversement, l'acide cyanhydrique gazeux est décomposé par les étincelles; il se produit de l'acétylène et de l'azote :

$$2(C^2AzH) = C^4H^2 + Az^2.$$

586. **Propriétés physiques.** — C'est un liquide incolore, très volatil, d'une odeur d'amandes amères; sa densité est 0,7058 à + 7° et 0,697 à + 18°; il entre en ébullition à 26°,1 et se solidifie à — 14°; sa densité de vapeur est 0,969 à 31°, 0,905 à 197°.

L'acide cyanhydrique anhydre absolument pur se conserve sans altération (Gautier), et l'on doit considérer comme tel celui qui a été obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le ferrocyanure de potassium, en prenant les précautions indiquées ci-dessus. L'acide impur obtenu par le procédé de Gay-Lussac (cyanure de mercure et acide chlorhydrique) se décompose rapidement. Il donne des matières brunes mal connues dont on a pu retirer un polymère, l'acide *polycyanhydrique* $(CyH)^n$.

On extrait de ces résidus noirs par l'éther, après décoloration par le noir animal, cette matière bien cristallisée, qui présente la même composition centésimale que l'acide cyanhydrique. Les cristaux fondent vers 180°.

L'acide cyanhydrique est soluble dans l'eau en toute proportion.

Lorsqu'on mélange l'acide cyanhydrique avec l'eau, il y a contraction notable de volume. Cette contraction est maxima pour le mélange correspondant à la formule CyH,3HO, et elle correspond à 6 p. 100 du volume des deux corps mélangés. De plus, cette contraction, au lieu d'être accompagnée d'un dégagement de chaleur, se trouve, au contraire, correspondre à un refroidissement très sensible et également maximum pour le mélange

$$CyH,3HO.$$

L'acide cyanhydrique est très soluble dans l'alcool.

587. **Propriétés chimiques. — Action des métalloïdes.** — L'acide cyanhydrique est inflammable ; il brûle avec une flamme rouge pourpre, en se transformant en eau et en un mélange gazeux de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 d'azote :

$$C^2AzH + 5\,O = HO + C^2O^4 + Az.$$

Si l'on met l'acide cyanhydrique étendu au contact de l'amalgame de sodium, il y a production de soude et fixation de quatre équivalents d'hydrogène par l'acide cyanhydrique, qui se transforme alors en méthylamine, ammoniaque composée résultant de la substitution de 4 vol. d'ammoniaque à 4 vol. d'hydrogène dans le protocarbure d'hydrogène,

$$C^2AzH + 4H = C^2H^2(AzH^3).$$

Le chlore et le brome le décomposent en produisant du chlorure ou

du bromure de cyanogène et de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique.

Les autres métalloïdes sont sans action ou donnent avec lui des produits peu connus.

588. — **Action des métaux.** — Les métaux alcalins chauffés au contact de la vapeur d'acide cyanhydrique donnent naissance à un cyanure avec dégagement d'hydrogène. On fait ordinairement l'expérience avec le potassium ; le volume de l'hydrogène dégagé est la moitié de celui de l'acide cyanhydrique employé.

589. **Action des acides.** — Les acides puissants décomposent l'acide cyanhydrique en produisant du formiate d'ammoniaque, ou plutôt en produisant un sel ammoniacal et de l'acide formique, qu'on peut recueillir en distillant le produit.

On opère ordinairement en mélangeant de l'acide chlorhydrique fumant avec de l'acide cyanhydrique; la matière s'échauffe, et par refroidissement, il se dépose des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque; la liqueur tient en dissolution l'acide formique ($C^2H^2O^4$).

Dans cette réaction, l'acide cyanhydrique s'est assimilé les éléments de 4 équivalents d'eau, comme l'indique la formule :

$$C^2AzH + 4HO = C^2H^2O^4 + AzH^3.$$

L'acide cyanhydrique possède donc, comme le cyanogène, la tendance à se combiner avec 4 équivalents d'eau; aussi trouve-t-on toujours un peu de formiate d'ammoniaque dans les produits de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique qui n'a pas été complètement desséché. Les acides, comme on le voit, ne font qu'exalter cette tendance. Réciproquement, on peut obtenir, comme l'a montré Pelouze, de l'acide cyanhydrique en enlevant 4 équivalents d'eau au formiate d'ammoniaque. Il suffit pour cela de distiller ce sel à une température comprise entre 180° et 250°, pour qu'il se dédouble en acide cyanhydrique et en eau.

Mais si, au lieu d'employer les acides hydratés, on fait agir l'acide cyanhydrique anhydre sur les gaz chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, à une basse température, on obtient alors des combinaisons cristallisées des deux acides (Gal, A. Gautier) :

C^2AzH,HCl. C^2AzH,HBr [1]. C^2AzH,HI.

[1] $2C^2AzH.3HBr$, d'après M. A. Gautier.

On connaît également des combinaisons cristallisées de l'acide cyanhydrique avec les chlorures anhydres d'antimoine, d'étain et de titane, qui ont pour formules :

$$SbCl^5,3HCy \quad SnCl^2,HCy \quad TiCl^2,HCy.$$

590. **Action des bases.** — Les bases s'unissent à l'acide cyanhydrique en donnant naissance à un cyanure et à de l'eau; on retrouve encore dans ces composés la tendance à donner naissance à de l'ammoniaque par la fixation de 4 équivalents d'eau. Ainsi, en faisant bouillir une dissolution de cyanure de potassium, on peut la convertir intégralement en formiate de potasse et ammoniaque :

$$KC^2Az + 4HO = KO,C^2HO^3 + AzH^3.$$

591. **Composition.** — On fait passer un poids connu de vapeur de ce corps sur de l'oxyde de cuivre porté au rouge : le charbon se transforme en acide carbonique, l'hydrogène en eau, et l'azote se dégage; du poids de ces divers corps on déduit la composition présentée par la formule C^2AzH ou CyH.

La considération des densités montre que l'acide cyanhydrique est composé de volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène unis sans condensation; si l'on ajoute, en effet,

à la demi-densité du cyanogène.	0,9030
la demi-densité de l'hydrogène.	0,0346
on trouve.	0,9376

qui diffère peu de la densité trouvée pour l'acide cyanhydrique.

Cet acide présente donc avec l'acide chlorhydrique une analogie évidente de composition; c'est, comme nous l'avons dit, une des raisons qui font placer le cyanogène à côté du chlore, du brome et de l'iode.

Nous indiquerons, à propos des cyanures, le moyen de reconnaître de petites quantités de cyanogène.

592. **Propriétés physiologiques.** — L'acide cyanhydrique est un poison tétanique d'une violence extrême. Son action sur les centres nerveux n'a pas cependant, suivant M. Arm. Gautier, la rapidité que l'on pense. Un lapin sur l'œil duquel 2 gouttes d'acide anhydre avaient été placées et qui, après quelques secousses tétaniques, était considéré comme mort, a été rappelé à la vie deux ou trois minutes après,

en lui insufflant de l'air chargé de chlore sur les poumons, pratiquant la respiration artificielle, et en lui faisant avaler de l'eau chlorée.

L'inhalation des vapeurs d'acide cyanhydrique produit l'irritation de la gorge ; lorsqu'on le manie d'une façon continue, on éprouve une lassitude générale, des céphalalgies intenses, des palpitations.

Il est employé en médecine. L'acide médicinal renferme 1 d'acide pour 9 parties d'eau.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CYANOGÈNE

Le cyanogène s'unit indirectement avec l'oxygène pour former deux composés acides : l'un est l'acide cyanique, CyO,HO, l'autre l'acide cyanurique, $Cy^3O^3,3HO$, qui a la même composition en centièmes que le premier, mais qui en diffère par toutes ses propriétés. Il existe, en outre, un second isomère de l'acide cyanique, la cyamélide (597).

ACIDE CYANIQUE

$CyO,HO — CyOH.$

595. **Circonstances de la production.** — L'acide cyanique prend naissance dans un grand nombre de circonstances ; nous indiquerons seulement celles qui présentent le plus d'intérêt.

On le produit de la même manière que l'acide hypochloreux, en faisant passer un courant de cyanogène dans une dissolution de potasse; il se forme alors du cyanate de potasse et du cyanure de potassium :

$$2(KO,HO) + 2Cy = KO.CyO + KCy + H^2O^2.$$

Comme le cyanate du potasse n'est pas décomposé par la chaleur, on obtiendrait les mêmes produits en faisant passer du cyanogène sur de la potasse chauffée. L'oxydation des cyanures alcalins donne également des cyanates.

On ne peut extraire l'acide cyanique de ses sels; si l'on essaye de les décomposer en les chauffant avec un acide hydraté, l'acide cyanique en présence de l'eau se transforme en acide carbonique qui se dégage avec effervescence, et en ammoniaque qui reste unie à l'acide,

$$C^2AzO,HO + H^2O^2 = AzH^3 + C^2O^4.$$

On ne l'obtient isolé qu'en distillant l'acide cyanurique, que la chaleur dédouble en 3 équivalents d'acide cyanique, et l'on condense les vapeurs dans un mélange réfrigérant.

594. **Propriétés.** — On ne le connaît qu'hydraté. C'est un liquide incolore, d'une odeur acide, piquante et pénétrante. Il produit immédiatement sur la peau des ampoules douloureuses ; il n'est stable qu'au-dessous de 0° ; à la température ordinaire, il se transforme, sans changer de composition, en s'échauffant spontanément et avec une espèce d'explosion accompagnée d'éclairs, en une masse blanche solide, inodore, insipide (cyamélide) qu'une température plus élevée ramène de nouveau à l'état d'acide cyanique. Il se dégage dans cette transformation 17^cal^,6 par équivalent d'acide cyanique (Troost et Hautefeuille). MM. Troost et Hautefeuille ont déterminé la densité de ce corps à l'état liquide et à l'état de vapeurs. A — 20°, elle est égale à 1,1558 ; son coefficient moyen de dilatation croît très rapidement avec la température, ce qui a lieu pour tous les liquides très volatils :

de — 20° à — 14°,	il est égal à	0,000330
— 20° à — 3°	—	0,000699
— 3° à 0°	—	0,000847

aussi sa densité à 0° n'est-elle plus que 1,14.

Sa densité de vapeur est 1,50, elle correspond à 4 volumes.

Au contact de l'eau, il se décompose avec une vive effervescence en acide carbonique et carbonate d'ammoniaque ; il forme avec les bases des cyanates dont la composition est MO,CyO et qui sont aussi facilement décomposables par l'eau :

$$KO,C^2AzO + 4HO = KO,HO,C^2O^4 + AzH^3.$$

ACIDE CYANURIQUE

$$Cy^3O^3,3HO — Cy^3\Theta^3H^3.$$

595. **Préparation.** — On l'obtient en décomposant par la chaleur l'*urée*, matière que l'on trouve dans l'urine de l'homme et des carnivores. L'urée ($C^2H^4Az^2O^2$) a la composition du cyanate d'ammoniaque (AzH^3,HO,C^2AzO) ; on comprend alors qu'elle puisse se décomposer en ammoniaque qui se dégage, et en acide cyanurique qui reste comme résidu dans la cornue :

$$3(C^2H^4Az^2O^2) = 3AzH^3, + (C^2Az)^3O^3,3HO.$$

On doit éviter de chauffer trop fortement, pour que l'acide cyanurique ne se transforme pas en trop grande quantité en acide cyanique.

La matière ainsi préparée n'est pas pure ; on la purifie par un moyen qui met bien en évidence la différence de stabilité de cet acide et de l'acide cyanique. On dissout, en effet, l'acide cyanurique dans l'acide sulfurique concentré, qui se colore en brun : on ajoute goutte à goutte de l'acide azotique jusqu'à décoloration complète, puis un égal volume d'eau : par refroidissement, la liqueur laisse déposer des cristaux d'acide cyanurique.

596. **Propriétés.** — Ces cristaux sont des prismes rhomboïdaux obliques contenant 4 équivalents d'eau de cristallisation ; ils s'effleurissent au contact de l'air en perdant toute cette eau. La matière effleurie a pour composition $Cy^3O^3,3HO$; on peut la faire cristalliser en la dissolvant dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique bouillant ; par refroidissement, il se dépose sous forme d'octaèdres à base carrée.

Nous avons dit que la chaleur transformait l'acide cyanurique en acide cyanique. Il se combine avec les bases ; mais 2 équivalents d'eau seulement sont remplacés par 2 équivalents de base réelle. La formule des cyanurates est donc :

$$2MO,HO,Cy^3O^3.$$

597. **Cyamélide.** — Il n'est pas nécessaire de passer par l'acide cyanique pour obtenir cette substance ; on peut encore l'obtenir en broyant du cyanate de potasse avec de l'acide nitrique et sulfurique fumants, avec les acides oxalique et tartrique cristallisés ou l'acide acétique concentré. L'acide cyanique serait donc déplacé par les corps précédents et se transformerait immédiatement en cyamélide. Si les acides étaient étendus, ils transformeraient, comme nous l'avons vu, l'acide cyanique en acide carbonique.

Le cyamélide est insoluble à froid et à chaud, dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus ; l'acide sulfurique concentré la dissout. En chauffant quelque temps cette dissolution, il se produit de l'acide carbonique, du sulfate d'ammoniaque par suite d'une décomposition d'une petite partie de la matière ; l'autre partie se transforme en acide cyanurique. Nous avons étudié (69), au point de vue physique, la transformation de l'acide cyanurique de la cyamélide en acide cyanique et la transformation inverse.

ACIDE SULFOCYANIQUE

CyS,HS — $CyHS$.

L'acide sulfocyanique représente l'acide cyanique, dans lequel l'oxygène est remplacé par du soufre.

598. **Préparation.** — On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du sulfocyanure de mercure bien sec. L'acide se condense dans un mélange réfrigérant,

$$CyS,HgS + HS = HgS + CyS,HS.$$

Le sulfocyanure de mercure s'obtient en précipitant une dissolution de sulfocyanure de potassium par une dissolution de chlorure de mercure HgCl. Quant au sulfocyanure de potassium KS, CyS, on le prépare en chauffant au rouge sombre, dans un creuset fermé, un mélange d'une partie de soufre en fleur et de deux parties de ferrocyanure de potassium. On reprend par l'eau, on précipite le fer que la dissolution contient encore par du carbonate de potasse, on évapore à sec le liquide filtré et on reprend par l'alcool, qui ne dissout que le sulfocyanure.

599. **Propriétés.** — Liquide incolore, solidifiable à 12°,5 et bouillant à 102°.

En présence de l'acide sulfurique étendu, l'acide sulfocyanique fixe les éléments de l'eau; il se forme de l'oxysulfure de carbone (576) et de l'ammoniaque qui reste combinée à l'acide :

$$C^2AzS,HS + H^2O^2 = AzH^3 + C^2O^2S^2.$$

Cette réaction doit être rapprochée de celle que donne l'acide cyanique dans les mêmes circonstances (593).

L'acide sulfocyanique fixe les éléments de l'hydrogène sulfuré pour donner de l'ammoniaque et du sulfure de carbone,

$$C^2AzS,HS + H^2S^2 = AzH^3 + C^2S^4.$$

L'acide sulfocyanique et les sulfocyanures alcalins donnent avec les sels de sesquioxyde de fer une coloration rouge-sang. C'est le réactif le plus sensible des sels de sesquioxyde de fer.

CHLORURES DE CYANOGÈNE

Il existe deux chlorures de cyanogène ayant même composition centésimale; ils correspondent à l'acide cyanique et à l'acide cyanurique; le premier est gazeux ou facile à volatiliser, le second est solide.

CHLORURE GAZEUX
CyCl.

600. **Préparation.** — On le prépare en faisant agir le chlore sur le cyanure de mercure humide ou dissous, mais on peut l'obtenir également dans l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique étendu et convenablement refroidi. On obtient plus facilement le chlorure de cyanogène par le procédé suivant, indiqué par M. Cloez.

Après avoir saturé de chlore à 0°, dans un grand flacon, 4 litres d'eau, on ajoute 100 grammes de cyanure de mercure et on abandonne le tout pendant 24 heures. L'hydrate de chlore formé à basse température et le cyanure de mercure réagissent peu à peu, et le chlorure de cyanogène reste dissous.

Il est facile de le séparer en chauffant la solution et condensant sa vapeur dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant, après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium, et débarrassé du chlore en excès en le faisant passer sur de la tournure de cuivre.

601. **Propriétés.** — Gaz incolore, vénéneux, d'une odeur piquante et insupportable qui provoque le larmoiement. Lorsqu'il est parfaitement pur, il se solifie à — 7°,04 et bout à + 12°. Sa densité de vapeurs est 3,124. Il est donc formé de volumes égaux de chlore et de cyanogène unis sans condensation.

A 20°, l'eau en dissout 25 fois son volume, l'alcool 100 fois, l'éther 50 fois; sa dissolution aqueuse se transforme à la longue en donnant de l'acide carbonique et du chlorhydrate d'ammoniaque par suite de la fixation des éléments de 4 équivalents d'eau :

$$C^2AzCl + 4HO = C^2O^4 + AzH^3,HCl.$$

Les alcalis produisent immédiatement cette réaction et donnent un carbonate, un chlorure alcalin avec dégagement d'ammoniaque. On

peut dire qu'il se forme du cyanate, qu'un excès d'alcali transforme aussitôt en acide carbonique et ammoniaque.

Le chlorure de cyanogène forme des combinaisons avec les chlorures de bore, de titane, d'antimoine, de fer et avec l'acide cyanhydrique, qui sont représentées par les formules

$$BoCl^3,CyCl \quad Ti^2Cl^4,CyCl \quad SbCl^5,CyCl \quad Fe^2Cl^3,CyCl \text{ et } CyH,CyCl.$$

CHLORURE SOLIDE

Cy^3Cl^3.

602. Le chlorure de cyanogène CyCl liquéfié se transforme rapidement en chlorure solide quand il contient un peu de chlore ; bien purifié, il se conserve indéfiniment.

On obtient plus facilement le chlorure solide en versant de l'acide cyanhydrique liquide dans un vase rempli de chlore sec, et exposant le mélange aux rayons solaires; il se produit de l'acide chlorhydrique gazeux et des cristaux prismatiques de chlorure de cyanogène, d'une odeur de souris, fusibles à 140° et bouillant à 190°; sa densité de vapeur est 6,39, c'est-à-dire triple de celle du chlorure gazeux; il contient donc trois fois plus d'éléments sous le même volume ; de là sa formule Cy^3Cl^3.

L'eau bouillante le décompose en acide chlorhydrique et acide cyanurique :

$$Cy^3Cl^3 + 6HO = 3HCl + Cy^3O^3,3HO.$$

603. **Bromure et iodure de cyanogène.** — Le brome et l'iode donnent avec le cyanogène des composés solides, incolores, cristallisés, ayant pour formules :

$$CyBr \quad \text{et} \quad CyI.$$

On prépare le dernier en chauffant légèrement un mélange d'iode et de cyanure de mercure. On obtient ainsi de longues aiguilles blanches, solubles dans l'alcool et l'éther. Plus dense que l'acide sulfurique, d'une odeur pénétrante, très vénéneux ; il bout au-dessus de 100°.

CHAPITRE XIX

SILICIUM ET SES COMPOSÉS

SILICIUM

$Si = 14$ . . . . $Si = 28$.

Le silicium amorphe a été découvert par Berzélius en 1808 ; mais c'est à H. Sainte-Claire Deville que nous devons la connaissance du silicium graphitoïde et du silicium cristallisé ou adamantin.

604. **Préparation.** — 1° *Silicium amorphe.* — On l'obtient en décomposant par le sodium l'hydrofluosilicate de potasse (fluorure double de silicium et de potassium $2KFl,Si^2Fl^4$). On peut opérer comme pour le bore amorphe.

H. Sainte-Claire Deville a obtenu du silicium amorphe en faisant passer sur du sodium chauffé des vapeurs de bichlorure de silicium

$$Si^2Cl^4 + 4Na = 4NaCl + 2Si.$$

2° *Silicium graphitoïde.* — On fond ensemble dans un creuset ordinaire, à la température de fusion de l'argent, de l'aluminium avec 20 ou 30 fois son poids de fluorure double de potassium et de silicium. Ce dernier est décomposé par une portion de l'aluminium qui se transforme en fluorure double d'aluminium et de potassium fusible, l'autre portion dissout le silicium réduit. Le culot métallique refroidi est traité par l'acide chlorhydrique : l'aluminium se dissout et il reste des lamelles hexagonales de silicium (Wœhler).

3° *Silicium cristallisé.* — Le procédé suivant, dû à H. Sainte-Claire

Deville et Caron, permet d'obtenir facilement le silicium cristallisé. On projette dans un creuset de terre chauffé au rouge vif un mélange de 3 parties d'hydrofluosilicate de potasse bien sec, de 1 partie de zinc en lamelles et 1 partie de sodium coupé en petits morceaux. On ferme ensuite le creuset, en recouvrant la matière d'un peu d'hydrofluosilicate de potasse; il se produit une vive réaction, et la masse entre en fusion; on la maintient fondue, en l'agitant avec une tige de fer, jusqu'au moment où le zinc commence à se volatiliser. L'opération est alors terminée; on laisse refroidir le creuset et on le casse; on y trouve un culot de zinc imprégné dans toute sa masse de longs cristaux de silicium, que l'on met en liberté en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique.

605. **Propriétés physiques.** — Le silicium amorphe est une poudre brune, dépourvue d'éclat; on l'a cru longtemps infusible, parce qu'il

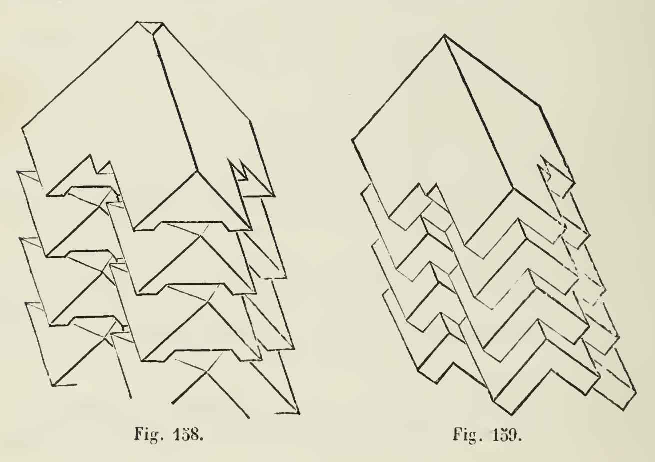


Fig. 158. Fig. 159.

contient toujours un peu de silice infusible qui empêche la réunion des globules de silicium.

Chauffé avec du sel marin, à une température assez élevée pour volatiliser celui-ci, le silicium amorphe se transforme en silicium graphitoïde. On peut, en fondant le silicium graphitoïde dans de la porcelaine, à une température excessivement élevée, le transformer en silicium cristallisé.

MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu la transformation du silicium amorphe en silicium cristallisé en le chauffant à 1300° dans un courant de bichlorure (621) ou de fluorure de silicium.

Le silicium graphitoïde ressemble beaucoup au graphite; le silicium

cristallisé est ordinairement formé par des chapelets d'octaèdres réguliers doués d'un éclat métallique très prononcé (fig. 158-159). Leur densité est égale à 2,49. Ils fondent à une température voisine de celle de la fusion de la fonte.

606. **Propriétés chimiques.** — 1° *Silicium amorphe.* — Le silicium amorphe est très combustible; il est inattaquable par tous les acides, excepté par l'acide fluorhydrique, qui le dissout avec dégagement d'hydrogène ; il perd cette combustibilité et la propriété d'être dissous dans l'acide fluorhydrique, quand il y a été fortement chauffé ; il se comporte alors comme le silicium graphitoïde ou cristallisé.

2° *Silicium cristallisé.* — On peut chauffer au rouge le silicium graphitoïde ou cristallisé dans l'oxygène sans l'oxyder sensiblement; mais si l'on fait agir sur lui, à une température élevée, des corps capables de fournir à la fois l'oxygène nécessaire à la production d'acide silicique et une base capable de donner un silicate fusible, la transformation du silicium en silicate a lieu. C'est ce qui arrive quand on chauffe le silicium avec des dissolutions très concentrées de potasse ou de soude ; il se dégage alors de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, et il se produit du silicate de potasse ou de soude. Chauffé au rouge vif avec du carbonate de soude, il décompose l'acide carbonique avec dégagement de chaleur et de lumière, et produit du silicate de soude en même temps qu'un dépôt de charbon :

$$2NaO,C^2O^4 + 2Si = 2NaO,Si^2O^4 + 2C.$$

Aucun acide ou mélange d'acides ne l'attaque à la température ordinaire, excepté le mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique, qui le transforme en fluorure de silicium; l'expérience se fait dans une petite capsule de platine.

Le chlore et l'acide chlorhydrique gazeux l'attaquent facilement à chaud et donnent, le premier, du bichlorure de silicium Si^2Cl^4, le second, une combinaison liquide qui contient de l'hydrogène Si^2HCl^3 (622).

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SILICIUM

On connaît actuellement trois composés oxygénés du silicium ; le plus important est l'acide silicique, Si^2O^4 ; les deux autres oxydes du silicium ont pour formules Si^2O^3,HO et Si^2HO^3.

ACIDE SILICIQUE

$Si^2O^4 = 60$. . . . . SiO^2.

607. **Préparation.** — On verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution de silicate de soude ou de potasse. Il se forme un précipité gélatineux et transparent de silice hydratée, soluble dans l'eau acidulée; en évaporant à siccité, on la déshydrate et on la rend insoluble. Il ne reste plus alors qu'à reprendre la matière desséchée par de l'eau acidulée, pour dissoudre le sel marin et les quelques impuretés qui peuvent accompagner la silice.

Le silicate de soude est un produit commercial; pour le préparer dans les laboratoires, on fond ensemble 6 parties de sable fin et 5 parties de carbonate de soude.

La décomposition par l'eau du chlorure de silicium donne de la silice gélatineuse (618) :

$$Si^2Cl^4 + 2H^2O^2 = Si^2O^4 + 4HCl.$$

On obtient également de la silice hydratée et en gelée, en décomposant le fluorure de sicilium par l'eau. Il se produit en même temps de l'acide hydrofluosilicique (630) :

$$3Si^2Fl^4 + 2H^2O^2 = Si^2O^4 + 2(Si^2Fl^4, 2HFl).$$

608. **Propriétés physiques.** — La silice hydratée obtenue par les procédés que nous venons d'indiquer est restée en partie dissoute dans le liquide chargé d'acide chlorhydrique au sein duquel la précipitation s'est effectuée. Si l'on verse une solution étendue de silicate de soude dans un grand excès d'acide chlorhydrique étendu, la silice reste tout entière dissoute avec un excès d'acide et le chlorure de sodium qui a pris naissance. Plaçons cette liqueur dans un vase dont le fond est formé par un papier-parchemin (dialyseur), et immergé par sa partie inférieure dans de l'eau distillée, le sel marin et l'acide chlorhydrique traverseront la membrane plus vite que l'acide silicique, et au bout de quelques jours, si l'on renouvelle l'eau du vase externe, il ne restera plus dans le vase intérieur qu'une dissolution de silice. Cette dissolution est limpide, incolore; mais au bout de quelque temps elle se trouble, devient opaline et se coagule en une gelée transparente, inso-

luble dans l'eau. Le liquide ne se coagule pas par la chaleur, mais la coagulation se produit rapidement lorsqu'on ajoute au liquide une petite quantité de sel marin ou d'un carbonate alcalin (Graham)[1]. Cette solubilité de la silice dans les liqueurs acides ou l'eau pure explique sa présence dans les eaux courantes plus ou moins chargées d'acide carbonique, et son absorption par les plantes.

La silice desséchée est une poudre blanche, insoluble, insipide et rude au toucher; sa densité est de 2,2 quand elle a été fortement calcinée. On la trouve dans la nature à l'état amorphe (silice amorphe) avec les propriétés de le silice artificielle ou cristallisée.

La silice cristallisée se rencontre dans la nature sous deux formes incompatibles : elle est dimorphe.

La variété la plus abondante est le cristal de roche ou quartz, que

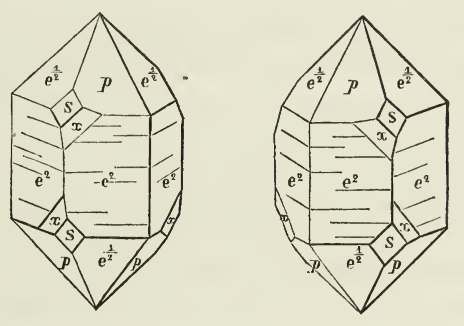


Fig. 160.

l'on trouve ordinairement sous forme de prismes hexagonaux réguliers terminés par des pyramides à six faces également régulières (*fig.* 160). Ces cristaux rayent le verre avec la plus grande facilité.

Le quartz a une densité égale à 2,6; mais quand il a été fortement chauffé pendant un temps assez long, il diminue de densité et finit par acquérir la densité 2,2 de toutes les silices extraites des silicates. Les propriétés chimiques du quartz deviennent alors celles de la silice ordinaire.

Une seconde forme de la silice cristallisée, la tridymite, a été signalée dans des roches volcaniques, par M. vom Rath en 1868. Elle se présente sous la forme de petites lames hexagonales dont la densité est de 2,3, c'est-à-dire très voisine de la densité du quartz fortement chauffé.

Quelle que soit sa provenance, la silice est toujours très réfractaire;

1. Voir sur la *Dialyse* une note à la fin de ce volume.

on la fond cependant au chalumeau à hydrogène et oxygène, et même dans un bon feu de forge, en un verre limpide et transparent, dont la densité est égale, comme on devait s'y attendre, à 2,2.

609. **Propriétés chimiques.** — Le quartz et la silice ordinaire ne sont attaqués par aucun métalloïde ; mais, comme l'acide borique, ils peuvent être réduits par l'action simultanée de deux métalloïdes ayant, l'un de l'affinité pour l'oxygène, et l'autre pour le silicium (charbon et chlore ; charbon et soufre) ; les produits sont analogues à ceux qui résultent de l'action des mêmes corps sur l'acide borique (477).

Aucun acide n'attaque la silice ou le quartz, excepté l'acide fluorhydrique, qui les dissout avec facilité. Il se forme du fluorure de silicium et de l'eau :

$$Si^2O^4 + 4HFl = Si^2Fl^4 + 2H^2O^2.$$

Les alcalis peuvent, au contraire, se combiner avec l'acide silicique ; la silice gélatineuse, obtenue par la décomposition du fluorure de silicium par exemple, se dissout avec facilité dans une dissolution de potasse ou de soude, même étendue ; la silice calciné ou fondue s'y dissout à l'ébullition, le quartz ne s'y dissout qu'avec une extrême lenteur. Ces propriétés sont utilisées par les chimistes pour reconnaître à quel état la silice libre se trouve dans certains mélanges naturels.

Les carbonates de potasse et de soude sont facilement attaqués par la silice et même par le quartz à une température élevée ; on fait l'expérience dans un creuset de platine qu'on chauffe au rouge ; on voit alors le dégagement d'acide carbonique qui accompagne la dissolution de l'acide silicique dans le carbonate fondu. Cette expérience met bien en évidence la propriété acide de la silice, puisqu'elle fait voir que ce corps chasse les acides et prend leur place dans les combinaisons salines.

610. **Hydrates de l'acide silicique.** — La silice gélatineuse, desséchée à la température ordinaire, dans le vide, contient toujours 16,5 pour 100 d'eau, ce qui correspond à la formule $3Si^2O^4,2H^2O^2$.

Cet hydrate, chauffé à 120°, perd la moitié de son eau et devient :

$$3Si^2O^4,H^2O^2.$$

D'après M. Doveri, on obtiendrait encore le premier hydrate $3Si^2O^4,2H^2O^2$, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de silicate de cuivre dans l'acide chlorhydrique, et évaporant la liqueur dans le vide, en présence de la chaux vive. Il se dépose alors sous

forme de petites aiguilles cristallines. Ajoutons enfin qu'Ebelmen, en exposant de l'éther silicique à l'air, a obtenu une masse dure et transparente comme le cristal de roche, de silice hydratée, ayant pour formule :

$$Si^2O^4,H^2O^2.$$

C'est le plus intéressant et le mieux défini de ces divers hydrates.

611. **Composition de l'acide silicique.** — On déduit la composition de l'acide silicique de celle du chlorure de silicium Si^2Cl^4 par la méthode indiquée au paragraphe 470; on sait en effet que ce dernier, en présence de l'eau, se décompose en acide chlorhydrique et acide silicique, sans production d'aucune autre matière, d'après la formule :

$$Si^2Cl^4 + 2H^2O^2 = Si^2O^4 + 4HCl.$$

612. **État naturel.** — La silice est abondamment répandue dans la nature ; elle constitue le quartz ou cristal de roche, la tridymite ; le grès, le sable, la pierre meulière, le silex pyromaque (pierre à fusil) ; l'agate et la calcédoine sont des variétés de silice, colorées par quelques matières étrangères ; l'opale est de la silice hydratée, ainsi que l'hydrophane, corps qui est opaque dans l'air, mais qui devient transparent quand on le plonge dans l'eau.

La silice existe également dans l'eau des rivières, en petite quantité, il est vrai, mais d'une manière constante ; on la trouve en quantité bien plus notable dans l'eau des *geisers*, jets d'eau chaude qui sortent du sol de certaines parties de l'Islande et s'élèvent parfois à une hauteur de plus de 50 mètres. Il faut naturellement rapprocher ce phénomène de celui des soffioni de la Toscane, et l'expliquer d'une manière analogue.

Enfin, la silice, combinée aux diverses bases, constitue le plus grand nombre des roches dont l'écorce de notre globe est formée.

613. **Reproduction artificielle de l'hydrophane, du quartz et de la tridymite.** — Ebelmen, exposant à l'air humide l'éther silicique, préalablement mêlé à une petite quantité de chlorure de silicium, a obtenu l'hydrophane.

De Senarmont a reproduit artificiellement le quartz, en chauffant dans des tubes fermés une dissolution de bicarbonate de soude, à laquelle on ajoute quelques gouttes de silicate alcalin et un excès de *réalgar* (sulfure d'arsenic). Quand on chauffe ce mélange, le sulfure déplace l'acide carbonique du carbonate ; celui-ci peut déplacer la silice de ses combinaisons, mais, la silice gélatineuse étant soluble

dans l'acide carbonique, ce n'est qu'à une température plus élevée qu'elle se dépose sous forme de prismes hexagonaux, terminés à leurs extrémités par des pyramides et présentant sur leurs faces les stries horizontales, si caractéristiques, du quartz.

MM. Friedel et Sarasin, en chauffant en vase clos, au rouge naissant, de la silice gélatineuse en présence d'une solution alcaline, ont obtenu des cristaux de quartz mêlés de tridymite.

Les deux variétés cristallisées, le quartz et la tridymite, peuvent être obtenues par voie sèche.

G. Rose a obtenu la tridymite en fondant de la silice avec du sel de phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque NaO, AzH^4O, HO, PhO^5). M. Hautefeuille a préparé cette même variété de silice en maintenant en fusion, à la température de fusion de l'argent (1000° environ), de la silice amorphe avec du phosphate acide de potasse $KO, 2HO, PhO^5$, qui par la chaleur se transforme en métaphosphate, comme le sel de phosphore employé par G. Rose donne, par fusion, du métaphosphate de soude.

Mais, en substituant au phosphate de soude du tungstate de soude, qui peut réagir sur la silice à plus basse température, M. Hautefeuille a pu obtenir la silice cristallisée sous ses deux formes et fournir un nouvel exemple de l'influence de la température sur la forme cristalline des substances dimorphes.

La silice amorphe, maintenue à la température de fusion de l'argent dans du tungstate de soude, cristallise en quelques heures. En reprenant par l'eau, il reste un sable cristallin composé uniquement de tridymite.

A la température strictement nécessaire pour maintenir le tungstate de soude en fusion, vers 750°, la même opération fournit des cristaux de quartz.

SESQUIOXYDE HYDRATÉ

$Si^2O^3,HO — SiH\theta^2$.

614. **Préparation et propriétés.** — On l'obtient en décomposant par l'eau le sesquiiodure de silicium Si^4I^6 ; il se forme une matière blanche, qu'on dessèche d'abord dans le vide, puis à 100°. La chaleur la décompose avec incandescence, en silice et hydrogène ; les bases

même les plus faibles agissent de la même manière, c'est-à-dire dégagent de l'hydrogène en produisant un silicate (Friedel) :

$$Si^2O^3,HO + 2(KO,HO) = Si^2O^4,2KO + H + 2HO.$$

SOUS-OXYDE DE SILICIUM

(Acide siliciformique anhydre).

$$Si^2HO^3 — Si^2H^2\theta^3.$$

615. **Préparation et propriétés.** — On le prépare à l'état de pureté, en décomposant par l'eau le sous-chlorure de silicium ou silicichloroforme,

$$Si^2HCl^3 + 3HO = Si^2HO^3 + 3HCl.$$

On l'obtient également comme résidu de la dissolution de la fonte silicée dans l'acide chlorhydrique.

C'est un corps solide, amorphe, d'un blanc de neige, un peu soluble dans l'eau ; chauffé à l'abri du contact de l'air, il dégage du siliciure d'hydrogène, qui se décompose en grande partie en silicium et hydrogène.

Il est combustible et brûle avec éclat dans l'oxygène ; si on le chauffe dans une quantité d'air insuffisante pour la combustion complète, il donne un dépôt brun de silicium amorphe. Il est soluble dans les alcalis avec un vif dégagement d'hydrogène, et produit alors un silicate :

$$Si^2HO^3 + 2(KO,HO) = 2KO,Si^2O^4 + HO + 2H.$$

L'ammoniaque produit le même effet ; seulement, la silice formée ne s'unit pas à l'ammoniaque.

SULFURE DE SILICIUM

$$Si^2S^4 — SiS^4.$$

616. **Préparation et propriétés.** — On l'obtient, comme le sulfure de bore, en faisant passer sur de la silice mélangée de charbon de la vapeur de sulfure de carbone (Fremy).

Le sulfure de silicium est blanc, cristallin, en aiguilles déliées, volatiles au rouge. Décomposé instantanément par l'eau en acide sulfhydrique et en silice gélatineuse :

$$Si^2S^4 + 2H^2O^2 = Si^2O^4 + 2H^2S^2.$$

BICHLORURE DE SILICIUM

$Si^2Cl^4 = 170$. . . . . 4^{vol}.

$SiCl^4 = 170$.

617. **Préparation.** — On peut le préparer en faisant passer un courant de chlore sec sur du silicium ; la réaction a lieu avec dégagement

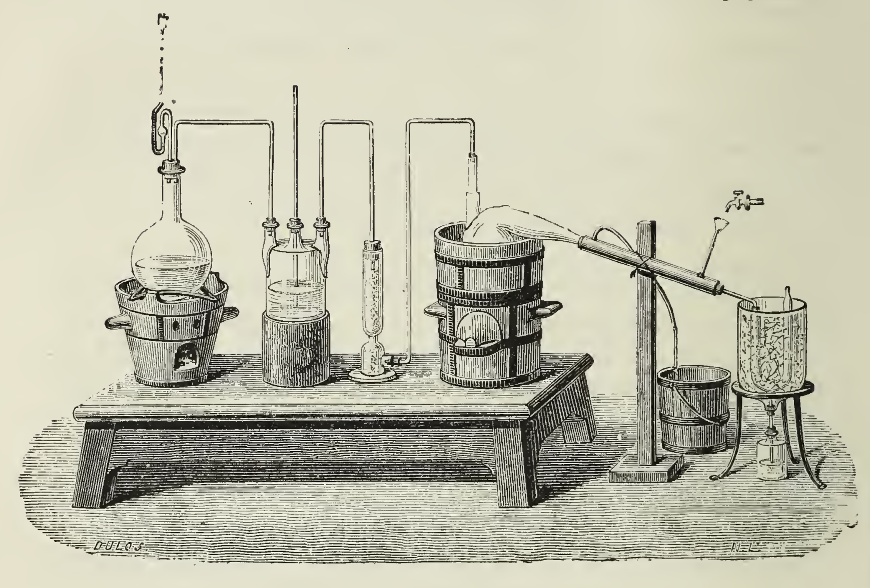


Fig. 161.

de chaleur et de lumière ; mais on l'obtient d'ordinaire en chauffant un mélange intime de silice et de charbon dans un courant de chlore bien desséché :

$$Si^2O^4 + 4C + 4Cl = Si^2Cl^4 + 2C^2O^2.$$

On mélange de la silice obtenue par précipitation et desséchée avec son poids de noir de fumée et on ajoute assez d'huile pour en faire une pâte consistante, que l'on calcine au rouge dans un creuset, pour décomposer l'huile. Cette matière, concassée, est introduite dans une cornue de grès tubulée, où s'engage un long tube de porcelaine par l'extrémité supérieure duquel on fait arriver le chlore (*fig.* 161) ; la cornue est chauffée au rouge dans un fourneau ; le chlorure de silicium qui se dégage traverse un tube en U refroidi par un mélange réfrigérant et s'y condense; le gaz oxyde de carbone mélangé de

chloroxyde de carbone et d'un peu de chlorure de silicium se dégage. Ce mélange est extrêmement suffocant; on devra le faire dégager par un tube de plomb ou de verre en dehors du laboratoire.

Si l'on opère avec une cornue de 3 à 4 litres de capacité, on peut facilement obtenir en une journée un litre de ce chlorure. On prépare alors le chlore dans une petite bonbonne en grès chauffée au bain-marie.

Le chlorure de silicium ainsi obtenu est impur; il contient un excès de chlore dissous, du chlorure de fer, etc. On le purifie en le mettant d'abord en digestion avec du mercure, puis en le distillant.

618. **Propriétés.** — C'est un liquide incolore, très limpide, fumant à l'air, dont la densité est 1,523; il bout à 59°; sa densité de vapeur est 5,94; la densité théorique pour l'équivalent 170 et le volume 4 serait 5,87; on en conclut qu'un volume de cette vapeur contient 2 volumes de chlore. L'eau le décompose instantanément, avec dégagement de chaleur, en acide chlorhydrique et en silice gélatineuse; il contient :

Silicium..	16,71
Chlore..	83,29
	100,00

On n'a utilisé jusqu'ici ce corps que dans les laboratoires. Nous avons dit plus haut comment on l'analysait (470).

SESQUICHLORURE DE SILICIUM

$Si^4Cl^6 = 269$. . . . . 4^{vol}.

$Si^2Cl^6 = 269$.

619. **Préparation.** — MM. Troost et Hautefeuille, en faisant passer un courant de bichlorure de silicium sur du silicium fondu, à une température d'environ 1300°, dans un tube de porcelaine, ont constaté que le silicium disparaissait peu à peu du milieu du tube, bien que ce ne soit pas un corps susceptible de se vaporiser à cette température; le silicium s'était combiné au bichlorure de silicium pour former un sesquichlorure :

$$3Si^2Cl^4 + 2Si = 2Si^4Cl^6.$$

Si le courant de vapeur de bichlorure est rapide, on condense en effet dans le récipient un mélange de bichlorure en excès et de sesquichlorure que l'on peut séparer par distillation fractionnée.

620. **Propriétés physiques et chimiques.** — On obtient ainsi un liquide incolore dont la densité à 0° est 1,58. Il se solidifie à — 14° en larges lames cristallines et bout à 146°. La densité de sa vapeur est 9,7. Sa vapeur fortement chauffée s'enflamme spontanément au contact de l'air. Sous l'influence de la chaleur, il commence à se dissocier vers 350°. Sa tension de dissociation augmente rapidement avec la température, jusque vers 700°, où elle paraît avoir atteint son maximum, car au-dessus de cette température sa tension de dissociation diminue rapidement, et le sesquichlorure est très stable vers 1200 et 1300°, températures auxquelles nous l'avons vu se former.

621. **Maximum de tension de dissociation. Volatilisation apparente du silicium.** — Le sesquichlorure de silicium est le premier exemple qui ait été signalé d'un corps susceptible de se produire à une température supérieure à celle où, sous la pression ordinaire, il peut subir une décomposition complète.

Lorsqu'on fait passer sur du silicium chauffé à 1300° des vapeurs de bichlorure, on ne recueille que des traces de sesquichlorure ; ce corps, en passant lentement dans les parties du tube de porcelaine qui sont à une température d'environ 700°, se dissocie en reproduisant du bichlorure qui se dégage et du silicium qui se dépose en fines aiguilles qui s'enchevêtrent et ne tardent pas à former un bouchon compacte capable d'obstruer complètement le tube. Si au contraire le courant de bichlorure est rapide, le sesquichlorure formé à 1300° environ traverse très vite l'espace dont la température est comprise entre 1000° et 500°, n'y subit qu'un commencement de dissociation; il est brusquement ramené à une température inférieure à 300°, pour laquelle sa tension de dissociation est sensiblement nulle. On pourra donc le recueillir, le séparer ensuite par distillation de l'excès de bichlorure et en déterminer les propriétés.

Le transport du silicium a été obtenu également par MM. Troost et Hautefeuille en substituant le fluorure au chlorure de silicium (629).

Ainsi tandis que, pour la plupart des corps, la tension de dissociation croît avec la température, il existe des corps pour lesquels la tension de dissociation présente *un maximum*.

M. Ditte a constaté, postérieurement à ce travail, que les acides sélénhydrique et tellurhydrique sont dans ce cas, et obtenu le transport du sélénium et du tellure dans une atmosphère d'hydrogène (347).

SOUS-CHLORURE DE SILICIUM (Silicichloroforme).

Si^2HCl^3 — $SiHCl^3$.

622. — On l'obtient en faisant passer du gaz chlorhydrique sec sur du silicium cristallisé, chauffé au-dessous du rouge, dans un tube de verre. Le chlorure se rend dans un récipient refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant, où il se condense.

Liquide incolore, fumant, dont la densité est 1,65; il bout à 42°. Chauffé au rouge vif, il se décompose en silicium amorphe, en chlorure de silicium ordinaire et en acide chlorhydrique :

$$2(Si^2HCl^3) = Si^2Cl^4 + 2HCl + 2Si.$$

Le brome, en agissant sur ce composé, donne de l'acide bromhydrique et du chlorobromure de silicium Si^2BrCl^3.

La vapeur de chlorure mélangée à de l'oxygène produit une violente explosion quand on l'enflamme, et se transforme en silice, chlorure de silicium et acide chlorhydrique :

$$2(Si^2HCl^3) + 4O = Si^2O^4 + Si^2Cl^4 + 2HCl.$$

L'eau le décompose instantanément, comme nous l'avons vu (615), en oxyde de silicium et acide chlorhydrique.

Le sous-chlorure de silicium a été découvert par MM. Buff et Wöhler, mais sa composition n'est bien connue que depuis les recherches plus récentes de MM. Friedel et Ladenburg.

Par sa composition ce corps correspond au chloroforme C^2HCl^3. Aussi le désigne-t-on souvent sous le nom de silici-chloroforme.

OXYCHLORURES DE SILICIUM.

623. L'oxychlorure $Si^4O^2Cl^6$ ($Si^2\Theta Cl^6$) a été découvert par MM. Friedel et Ladenburg, qui l'ont obtenu en faisant passer du chlorure de silicium à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. La matière du tube (feldspath) fournit alors un peu d'oxygène et prend une quantité équivalente de chlore.

C'est un liquide fumant à l'air comme le chlorure, bouillant vers 139° et dont la densité de vapeurs, correspondant à 4 volumes, est 10,05. L'eau le décompose en silice et acide chlorhydrique.

MM. Troost et Hautefeuille, en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé à une température supérieure à 1000° un courant d'oxygène et des vapeurs de chlorure de silicium, ont obtenu toute une série de composés dont les formules les plus simples sont

$$Si^4O^2Cl^6$$
$$Si^4O^3Cl^5$$
$$Si^4O^4Cl^4$$
$$Si^4O^5Cl^3$$
$$Si^4O^6Cl^2$$
$$Si^4O^7Cl.$$

Par distillation fractionnée, les cinq derniers oxychlorures ont été séparés du premier terme, connu par les travaux de MM. Friedel et Ladenburg, isolés les uns des autres, et la détermination de la densité de vapeur a permis de fixer, pour plusieurs d'entre eux, les formules correspondant à 4 volumes de vapeur.

Le 2e oxychlorure de silicium est un liquide bouillant de 152° à 154°. Sa densité de vapeur est 9, elle correspond à 4 volumes de vapeur, et sa formule est par suite $Si^4O^3Cl^5$.

L'oxychlorure suivant est un liquide bouillant vers 200°, et dont la densité de vapeur est 15,3 ; la formule $Si^8O^8Cl^8$ correspond à 4 volumes.

L'oxychlorure qui vient ensuite est encore liquide, il bout vers 300°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 31, et sa formule est par suite $Si^{16}O^{20}Cl^{12}$, correspondant à 4 volumes; quant à l'oxychlorure $Si^4O^6Cl^2$, c'est un liquide huileux bouillant au-dessus de 400° ; on n'a pas déterminé sa densité de vapeur.

Enfin l'oxychlorure Si^4O^7Cl est solide, il ne fond pas 440°, il est soluble dans les oxychlorures liquides.

L'action de la chaleur sur les oxychlorures est particulièrement remarquable. Ainsi, lorsqu'on fait passer dans un tube de verre chauffé au rouge sombre des vapeurs de l'un de ces oxychlorures, de l'oxychlorure $Si^4O^2Cl^6$ par exemple, on recueille à l'autre extrémité un liquide dont le poids est identique à celui de l'oxchlorure employé, il ne s'est dégagé ni chlore, ni oxygène, et, cependant, le liquide obtenu diffère notablement du liquide primitif. En effet, ce dernier bouillait tout entier de 136° à 139°, tandis que le liquide nouveau commence à bouillir vers 59°, puis la température d'ébullition s'élève peu à peu et, dépassant bientôt 150°, monte successivement à 200°, 300°, 400°, etc.; c'est que l'oxychlorure primitif s'est composé

en donnant les oxychlorures plus oxygénés et plus condensés $Si^4O^5Cl^5$,$Si^8O^8Cl^8$..., en même temps qu'il régénérait du bichlorure de silicium. Ces réactions s'accomplissent à une température à laquelle l'oxygène ne déplace pas sensiblement le chlore du bichlorure de silicium. Elles montrent que si, en faisant passer de l'oxygène avec du bichlorure de silicium dans un tube de porcelaine chauffé à 1200° environ, on obtient toute la série des oxychlorures, cela peut tenir à ce que, indépendamment de l'action directe de l'oxygène déplaçant une partie du chlore du bichlorure, il y a des réactions secondaires résultant de la décomposition des oxychlorures, sous l'influence de la chaleur, dans les diverses parties du tube chauffé.

Plus récemment, MM. Troost et Hautefeuille ont indiqué un mode de préparation des oxychlorures de silicium beaucoup plus simple. Ils font passer sur du silicium cristallisé, placé dans un tube de verre, un courant de chlore mélangé à 1/2 ou 1/5 de son volume d'oxygène. Il suffit de chauffer un peu les gaz avant leur passage sur le silicium pour que la réaction commence et se continue d'elle-même. On condense à l'extrémité du tube du chlorure de silicium mélangé de $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ d'oxychlorures dans tous les états de condensation, mais relativement peu riches en produits très condensés. Les cristaux de silicium laissent un léger squelette de silice.

Comme il est difficile, dans la préparation du chlorure de silicium par la combinaison directe du chlore et du silicium, d'éviter la présence d'une petite quantité d'air, le chlorure de silicium contient forcément une petite quantité d'oxychlorures.

CHLOROSULFURE DE SILICIUM

Si^2SCl^3,HS — $SiHCl^3S$

624. — On obtient ce corps en faisant passer dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge, un mélange d'acide sulfhydrique et de vapeurs de chlorure de silicium.

C'est un liquide fumant, d'une odeur fétide, sa densité est de 1,45. Il bout à 100°. Sa densité de vapeur est 8,6.

L'eau le décompose en silice, acide chlorhydrique et acide sulfhydrique; le brome donne de l'acide bromhydrique, du bromure de soufre et du chlorobromure de silicium $SiBrCl^3$.

Découvert par M. I. Pierre sa composition a été établie par MM. Friedel et Ladenburg.

COMPOSÉS BROMÉS ET IODÉS DU SILICIUM

625. **Bromure de silicium** Si^2Br^4 ($SiBr^4$). — Sérullas l'a obtenu par le procédé qui sert à préparer le chlorure de silicium.

C'est un liquide incolore, plus pesant que l'acide sulfurique et qui répand à l'air d'épaisses fumées. Il se solidifie vers 15°. Il bout vers 150°.

L'eau le décompose en acide bromhydrique et acide silicique

$$Si^2Br^4 + 2H^2O^2 = Si^2O^4 + 4HBr.$$

626. **Sous-bromure de silicium** Si^2HBr^3($SiHBr^3$). — On le prépare comme le sous-chlorure, en faisant réagir l'acide bromhydrique sur le silicium cristallisé à une température voisine du rouge. C'est un liquide très fumant dont la densité est de 2,5 environ. L'eau le décompose comme le sous-chlorure.

627. **Iodures de silicium.** — On connaît deux iodures de silicium. Le composé Si^2I^4, découvert par M. Friedel, s'obtient en faisant passer un courant de vapeur d'iode sur du silicium chauffé au rouge. On opère dans un courant d'acide carbonique pour empêcher que l'air ne puisse agir à chaud sur l'iodure de silicium et pour sublimer le produit.

C'est un corps presque incolore, fusible et cristallisable, fumant à l'air, qu'on peut distiller dans un courant de gaz carbonique; il brûle lorsqu'on le chauffe dans l'air en dégageant de l'iode. L'eau le décompose en silice et acide iodhydrique.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'argent divisé, on lui enlève le quart de son iode, et l'on obtient un corps soluble à chaud dans le sulfure de carbone, et qui y cristallise en prismes hexagonaux incolores, fumant à l'air. C'est le sesquiiodure Si^2I^3 (Friedel). Il fond vers 250° en paraissant se décomposer. Nous avons indiqué l'action de l'eau sur ce corps (614).

Enfin, l'action de l'acide iodhydrique sur le silicium donne, en même temps que l'iodure Si^2I^4, le sous-iodure Si^2HI^3, cerrespondant au sous-chlorure Si^2HCl^3.

FLUORURE DE SILICIUM

$Si^2Fl^4 = 104$. . . . . $4^{vol.}$

$SiFl^4 = 104$.

628. **Préparation.** — Elle est analogue à celle du fluorure de bore. On chauffe dans un ballon de verre un mélange à parties égales de sable et de spath fluor (fluorure de calcium) avec 6 parties d'acide sulfurique concentré. Il se dégage du fluorure de silicium, qu'on recueille sur le mercure; il reste dans le ballon du sulfate de chaux.

L'acide sulfurique, en réagissant sur le fluorure de calcium, met de l'acide fluorhydrique en liberté; celui-ci attaque la silice et donne du fluorure de silicium et de l'eau, retenue par l'excès d'acide et par le sulfate de chaux; la réaction finale peut s'exprimer par la formule :

$$Si^2O^4 + 4CaFl + 2(S^2O^6,H^2O^2) = Si^2Fl^4 + 2(2CaO,S^2O^6) + 2H^2O^2.$$

629. **Propriétés.** — Gaz incolore, très fumant à l'air, d'une odeur acide suffocante ; sa densité est 3,574. Il a été liquéfié sous l'action simultanée d'un froid de — 105° et d'une pression de 9 atmosphères.

L'eau le décompose en acide silicique et en acide hydrofluosilicique, analogue à l'acide hydrofluoborique :

$$3Si^2Fl^4 + 2H^2O^2 = Si^2O^4 + 2(Si^2Fl^4,2HFl).$$

Le fluorure de silicium réagit sur les oxydes métalliques à une température élevée et donne naissance à des fluorures métalliques et à des silicates parfaitement cristallisés (H. Sainte-Claire Deville et Caron).

Le silicium fortement chauffé dans un courant de fluorure de silicium, se comporte comme s'il était volatil; si le courant est rapide, le silicium amorphe se dépose dans les parties plus froides du tube à l'état amorphe; si le courant est lent, le silicium est cristallisé. Le mécanisme de ce transport du silicium est le même que celui que nous avons signalé en étudiant le sesqui-chlorure de silicium (621). Il se forme à température élevée un *sous-fluorure* décomposable par abaissement de température, en régénérant le silicium et le fluorure silicique.

On peut isoler ce sous-fluorure sous forme d'une matière blanche pulvérulente, en faisant éclater des étincelles d'induction entre deux pointes de silicium, dans une atmosphère de fluorure de silicium. Chauffé au rouge sombre, il se décompose en silicium et bifluorure (Troost et Hautefeuille).

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE

$Si^2Fl^4,2HFl$ — $SiFl^4,2HFl$.

630. **Préparation.** — On décompose le fluorure de silicium par l'eau ; on verse du mercure bien sec dans un grand verre à pied, et l'on fait plonger dans ce liquide l'extrémité du tube abducteur d'un appareil dans lequel on prépare du fluorure de silicium (*fig.* 162). On remplit ensuite le verre avec de l'eau ; les bulles de gaz s'échappent du tube, traversent d'abord le mercure et ne se décomposent qu'au contact de l'eau. On évite ainsi l'obstruction du tube abducteur par

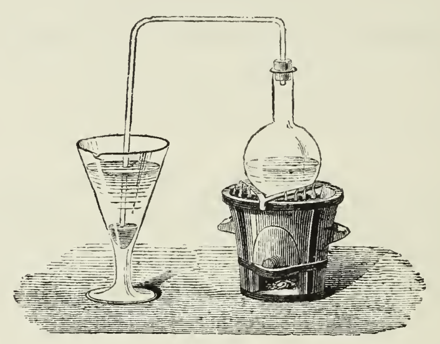


Fig. 162.

la silice et l'explosion du ballon qui en serait la conséquence. Quand l'eau est prise en masse par le dépôt de silice gélatineuse, on filtre et l'on recueille une dissolution d'acide hydrofluosilicique, que l'on évapore jusqu'au point où elle émet des fumées blanches.

631. **Propriétés.** — On ne connaît ce corps qu'en dissolution ; il constitue alors un liquide très acide dont la propriété caractéristique est de donner, en présence de la potasse ou des sels de cette base, un précipité d'hydrofluosilicate de potasse ($2KFl,Si^2Fl^4$) insoluble, gélatineux et presque aussi transparent que l'eau. Nous avons utilisé cette réaction pour préparer l'acide chlorique (380).

On ne peut évaporer ce liquide au delà d'un certain degré de concentration, parce qu'il se décompose en fluorure de silicium volatil qui se dégage et en acide fluorhydrique ; si l'on effectue l'opération dans un vase de verre, la silice de celui-ci est dissoute par l'acide fluorhydrique, et il ne se dégage que du fluorure de silicium :

$$Si^2O^4 + 2(Si^2Fl^4, 2HFl) = 3Si^2Fl^4 + 2H^2O^2.$$

Il faut remarquer que cette réaction est exactement inverse de celle qui se produit quand on décompose le fluorure de silicium par l'eau en excès ; c'est-à-dire que, si l'on évapore dans un vase de platine l'acide hydrofluosilicique et la silice qui se forment simultanément dans cette dernière réaction, on reproduit le fluorure de silicium que l'on a décomposé.

L'acide hydrofluosilicique s'unit aux bases; il donne avec elles des composés que l'on peut envisager comme résultant de l'union d'un fluorure métallique avec le fluorure de silicium. Il se forme en même temps de l'eau, ainsi que l'indique la formule :

$$2HFl,Si^2Fl^4 + 2MO = 2MFl,Si^2Fl^4 + H^2O^2.$$

C'est de la composition de ces sels que l'on a déduit celle de l'acide hydrofluosilicique, en supposant que dans ce dernier un équivalent d'hydrogène remplace un équivalenl de métal.

L'acide borique chauffé avec de l'acide hydrofluosilicique en précipite de la silice et donne de l'acide hydrofluoborique.

632. **Usages.** — L'acide hydrofluosilicique est devenu un produit industriel; il sert à décaper certains métaux, à durcir (silicatiser) le plâtre et les pierres.

SILICIURE D'HYDROGÈNE

$Si^2H^4 = 34$. . . . . $4^{vol.}$

$SiH^4 = 32.$

On doit la découverte de ce corps important à MM. Buff et Wöhler.

633. **Préparation.** — On l'obtient facilement par le procédé suivant, dû à Wöhler :

On se procure d'abord du siliciure de magnésium, en jetant dans un creuset rouge un mélange formé de :

40 grammes de chlorure de magnésium,
35 — de fluosilicate de potasse,
10 — de chlorure de sodium fondu,
20 — de sodium en morceaux.

Le sodium réduit vivement le chlorure de magnésium et le fluosilicate, en donnant du magnésium et du silicium qui s'unissent. Le sili-

ciure formé (Si^2Mg^4) reste disséminé dans une scorie formée de chlorure et de fluorure alcalins, qui ne gênent aucunement dans la préparation de l'hydrogène silicié.

Le creuset refroidi, on le brise, on concasse la masse qu'il contient, et l'on introduit cette matière dans un flacon à deux tubulures, muni d'un tube abducteur et d'un tube droit, que l'on remplit *complètement* d'eau privée d'air par l'ébullition. On verse de l'acide chlorhydrique par le tube droit; celui-ci réagit sur le siliciure, et il se dégage alors un gaz spontanément inflammable, comme l'hydrogène phosphoré de Gengembre, mais qui est mélangé d'un grande quantité d'hydrogène libre

$$Si^2Mg^4 + 4HCl = Si^2H^4 + 4MgCl.$$

MM. Friedel et Ladenburg l'ont obtenu absolument pur, en décomposant l'éther siliciformique $Si^2H^3(C^4H^4)^3O^6$ par le sodium. Sous l'influence de ce métal, l'éther siliciformique se dédouble en siliciure d'hydrogène et éther silicique ordinaire

$$\underset{\text{Éther silici-formique.}}{4[Si^2H^4(C^4H^4)^3O^6]} = Si^2H^4 + \underset{\text{Éther silicique.}}{3[Si^2O^4,4HO(C^4H^4)^4]}.$$

634. **Propriétés.** — L'hydrogène silicié pur, comprimé dans l'appareil de M. Cailletet, conserve la forme gazeuse à 200 atmosphères lorsque la température est supérieure à 0°. Il se liquéfie

à — 1°	sous la pression de.	100^{atm}.
— 5°	—	70
— 11°	—	50

Vers 0°, le gaz est dans le voisinage de son point critique (Ogier).

Il est formé à partir des éléments avec dégagement de chaleur (Ogier) :

Si^2 (amorphe) $+ H^4 = Si^2H^4$.	$+ 32^{cal},9$
Si^2 (cristallisé) $+ H^4 = Si^2H^4$.	$+ 24\ \ ,8$;

ce dernier nombre est comparable à celui que l'on a obtenu pour le gaz des marais :

C^2 (diamant) $+ H^4 = C^2H^4$.	$+ 22^{cal}$.

L'hydrogène silicié pur n'est pas spontanément inflammable, comme celui que l'on obtient par le procédé de Wöhler, mais il le devient quand on diminue sa pression, ou, ce qui revient au même, quand on le mélange à un autre gaz[1]. Il brûle alors dans un excès d'air en donnant une belle couronne blanche d'acide silicique ; il réduit les dissolutions métalliques de cuivre, d'argent et de palladium ; mais il est sans action sur les dissolutions d'acétate de plomb et de chlorure de platine. La chaleur le décompose en hydrogène et en silicium qui se dépose, sous forme d'anneau miroitant, sur les parois du tube de porcelaine où l'on fait l'expérience. Cette expérience permet de démontrer la présence de ce corps dans l'hydrogène préparé avec le zinc ou le fer impurs.

635. **Composition.** — Le siliciure d'hydrogène contient le double de son volume d'hydrogène comme le protocarbure d'hydrogène. On trouve en effet, lorsqu'on met ce gaz au contact d'une dissolution concentrée de potasse, qu'il donne un volume d'hydrogène quadruple du sien, avec production de silicate de potasse

$$Si^2H^4 + 2KO + 4HO = Si^2O^4,2KO + 8H.$$

Mais l'oxydation du silicium aux dépens de l'oxygène de l'eau donne la moitié de l'hydrogène recueilli.

La facilité avec laquelle l'hydrogène silicié est décomposé par la potasse est utilisée dans la purification de l'hydrogène.

1. Ce fait est comparable à celui que nous avons constaté pour la vapeur de phosphore (209) qui ne s'oxyde pas à la température ordinaire dans l'oxygène, quand la pression de ce gaz est voisine de celle de l'atmosphère et qui s'enflamme dans l'oxygène suffisamment raréfié.

CHAPITRE XX

CLASSIFICATION DES MÉTALLOIDES

636. Les métalloïdes peuvent être groupés en un petit nombre de familles naturelles. Cette classification, due à M. Dumas et qui date de 1830, résume de la manière la plus fidèle et la plus heureuse les analogies respectives de certains corps, à ce point, qu'elle permet souvent de prévoir avec certitude les propriétés présentées par un corps dans des circonstances déterminées, quand on connaît la manière de se comporter d'un corps voisin dans les mêmes circonstances. L'exposition de cette classification nous permettra en outre de résumer rapidement les propriétés essentielles des métalloïdes.

Les métalloïdes avaient été divisés en quatre familles, l'hydrogène étant mis à part.

La première comprend le chlore, le brome, l'iode et le fluor ;

La deuxième, l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure;

La troisième, l'azote, le phosphore, l'arsenic ;

La quatrième, le carbone, le bore et le silicium.

637. **Hydrogène.** — On a placé jusqu'ici l'hydrogène dans les métalloïdes ; il y occupe une place à part; on devrait plutôt le placer dans la classe des métaux.

De tous les gaz connus, l'hydrogène est celui qui possède le pouvoir refroidissant le plus considérable; on le démontre en faisant passer un gaz quelconque dans un tube traversé par un fil de platine que l'on peut faire rougir au moyen d'un courant électrique. On remarque que le fil, étant porté au rouge, cesse d'être lumineux, quoique l'intensité du courant reste la même, dès que l'on remplace le gaz par de l'hydrogène. Ce fait tient à ce qu'aucun autre gaz ne possède au même degré la conductibilité pour la chaleur (123).

Au point de vue chimique, les ressemblances entre l'hydrogène et les métaux sont encore plus frappantes. On peut considérer l'eau comme une base, et les acides hydratés comme des sels dans lesquels l'hydrogène remplace un métal proprement dit. L'acide sulfurique, S^2O^6,H^2O^2 par exemple, ne différerait des sulfates de cuivre et de zinc que par le remplacement du cuivre ou du zinc par l'hydrogène: On comprend alors que le zinc, qui précipite le cuivre de la dissolution de sulfate de cuivre, puisse également prendre la place de l'hydrogène dans le composé S^2O^6,H^2O^2, en mettant ce métal gazeux en liberté. L'hydrogène, à son tour, peut déplacer d'autres métaux de leurs combinaisons; on peut, en effet, réduire le sulfate d'argent dans sa dissolution à la température ordinaire, au moyen du gaz hydrogène comprimé.

PREMIÈRE FAMILLE

CHLORE, BROME, IODE, FLUOR

638. Les corps de cette famille forment avec l'hydrogène des hydracides puissants, dont le type est l'acide chlorhydrique. 1 volume d'hydrogène s'unit à 1 volume du métalloïde pour donner 2 volumes de gaz acide.

A ce caractère essentiel, on en peut joindre d'autres moins importants, il est vrai, mais qui montrent jusqu'où va la ressemblance des corps de cette famille.

Le chlore, le brome, l'iode, ont une odeur forte et caractéristique; ils exercent sur les organes de la respiration une action très irritante; ils ont une certaine tendance à se dissoudre dans l'eau, et même à contracter des combinaisons avec elle; ainsi, nous connaissons un hydrate de chlore et un hydrate de brome; ce sont les seuls corps simples qui présentent ces propriétés.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique sont gazeux à la température ordinaire, fumants à l'air, extrêmement solubles dans l'eau, avec laquelle ils contractent des combinaisons définies. Leurs dissolutions constituent des acides énergiques, attaquant la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène.

Les composés qu'ils forment indirectement avec l'oxygène sont des acides peu stables; ils cèdent assez facilement leur oxygène, pour que quelques-uns d'entre eux possèdent, à raison de cette propriété, un

pouvoir décolorant considérable. La composition de ces acides est d'ailleurs la même.

Les chlorures, bromures et iodures métalliques sont généralement isomorphes : tels sont les iodure, bromure et chlorure de potassium, qui cristallisent ensemble, en toutes proportions, sous forme de cubes; leurs ressemblances se manifestent dans la plupart de leurs propriétés ; ainsi le chlorure d'argent est insoluble ; il en est de même du bromure et de l'iodure d'argent ; la lumière altère également ces trois composés ; aussi les emploie-t-on tous trois dans l'art de la photographie. On se sert, pour dissoudre la partie non altérée, du même dissolvant, de l'hyposulfite de soude.

Nous avons dit qu'on avait joint à cette famille si naturelle le radical hypothétique des fluorures. L'acide fluorhydrique est en effet un gaz fumant comme l'acide chlorhydrique, éminemment soluble dans l'eau, et sa dissolution est un acide énergique ; il renferme comme lui la moitié de son volume d'hydrogène (434). Comme nous ne connaissons d'hydracides énergiques que ceux qui sont formés de 1 volume d'un radical et de 1 volume d'hydrogène, sans condensation, nous sommes naturellement conduit à attribuer à l'acide fluorhydrique la composition de l'acide chlorhydrique et à placer le fluor dans la famille du chlore. Ajoutons encore, comme analogie entre le fluor et le chlore, l'existence des chloro et fluophosphates isomorphes.

La stabilité des composés oxygénés des corps de cette famille varie à l'inverse des composés hydrogénés. C'est-à-dire qu'on ne connaît aucun composé oxygéné du fluor, que l'acide chlorique est moins stable que les acides bromique et iodique, tandis que l'acide fluorhydrique est au contraire le plus stable des hydracides de ce groupe de métalloïdes qu'on peut, au point de vue de ces deux ordres de propriétés, ranger dans l'ordre suivant : *fluor*, *chlore*, *brome* et *iode*.

Nous voyons, en effet, l'iode et le brome chasser le chlore de ses combinaisons oxygénées, tandis que le chlore décompose l'acide bromhydrique et plus facilement encore l'acide iodhydrique, que le brome peut également décomposer.

C'est aussi l'ordre des équivalents, en commençant par le plus léger ; c'est également l'ordre de volatilité, de densité, de coloration, etc.

Le tableau suivant met en évidence cette gradation de propriétés.

	FLUOR Fl	CHLORE Cl	BROME Br	IODE I
État physique à la température ordinaire. . . .	Inconnu.	Gaz verdâtre.	Liquide rouge et transpar.	Solide gris d'acier.
Densité à l'état solide ou liquide.	—	1,33 (liquide)	3 (liquide).	5 (solide).
Densité de vapeurs.. . .	»	2,4	4,4	8,7
Point d'ébullition. . . .	»	—50°	63°	126°
Équivalent.	19	35,5	80	127

Le brome est donc intermédiaire par ses propriétés physiques entre le chlore et l'iode, comme par l'ensemble de ses propriétés chimiques. Il en est de même des bromures métalliques, dont la solubilité, la volatilité, la coloration, la densité, etc., sont toujours intermédiaires entre celles des chlorures et des iodures correspondants.

Si le fluor appartient réellement à la famille du chlore, l'inspection seule de ce tableau permet de prévoir ses principales propriétés physiques. Ce serait un gaz peu coloré, difficile à liquéfier. La stabilité de sa combinaison avec l'hydrogène nous permet également de prévoir ses réactions chimiques importantes. Ainsi le fluor décomposerait probablement l'eau à la température ordinaire pour former de l'acide fluorhydrique ; il pourrait donc être fumant à l'air, et il serait nécessairement très dangereux à respirer.

Le fluor a une tendance à se combiner avec le silicium et le bore et certains métaux qu'on ne retrouve pas chez le chlore, le brome et l'iode. Nous avons vu en effet l'acide fluorhydrique attaquer la silice et l'acide borique, en donnant de l'eau et des fluorures de silicium ou de bore. L'acide chlorhydrique et ses congénères sont sans action sur ces corps.

Les minéralogistes ont été conduits à admettre que c'est à l'état de fluorures que la plupart des matières minérales contenues dans les filons y ont été amenées des profondeurs du sol. Ces raisons font naturellement placer le fluor un peu à part dans la famille du chlore.

DEUXIÈME FAMILLE

OXYGÈNE, SOUFRE, SÉLÉNIUM, TELLURE

639. Un volume de vapeur de l'un de ces métalloïdes s'unit à 2 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes de vapeur d'un composé faiblement acide, ou tout au moins pouvant, comme l'eau, jouer le rôle d'acide faible. Cette famille doit, d'ailleurs, se subdiviser en deux groupes; l'un comprenant le soufre, le sélénium et le tellure, l'autre comprenant l'oxygène.

Les analogies du soufre, du sélénium et du tellure sont très étroites; les acides sulfhydrique, sélenhydrique et tellurhydrique sont des gaz combustibles peu solubles dans l'eau, d'une odeur caractéristique et repoussante; les sulfures, les tellurures et les séléniures se trouvent fréquemment associés dans la nature, parce qu'ils sont isomorphes. Enfin, ces métalloïdes brûlent directement dans l'oxygène, en donnant naissance à des produits gazeux ou volatils, d'une odeur suffocante, qui résultent de l'union de 1 volume de vapeur de métalloïde avec 2 volumes d'oxygène condensés en 2 volumes; ce sont les acides sulfureux, sélénieux, tellureux. On peut obtenir des acides plus oxygénés et bien plus énergiques avec ces trois métalloïdes; ce sont les acides sulfurique S^2O^6, sélénique Se^2O^6, et tellurique Te^2O^6. Ces trois corps forment des sels isomorphes entre eux. Enfin le soufre et le sélénium peuvent être substitués partiellement l'un à l'autre dans les acides de la série thionique.

L'oxygène présente des propriétés spéciales qui sont en rapport avec le rôle particulier et important qu'il joue dans la nature; mais, au point de vue chimique, il peut, dans beaucoup de cas, être remplacé par le soufre; aussi ce dernier a-t-il pu être appelé avec raison, par M. Dumas, un oxygène solide.

Nous avons vu, en effet, que les métaux et le charbon (265) peuvent brûler dans la vapeur de soufre, à une température convenable, comme ils le font dans l'oxygène, en dégageant de la chaleur et de la lumière. Les produits des deux combustions sont d'ailleurs comparables. Rappelons encore les composés du phosphore et de l'arsenic, où le soufre se substitue en totalité ou en partie seulement à l'oxygène sans rien changer aux propriétés fondamentales du composé (334-336).

Le tableau suivant résume les propriétés physiques importantes des

corps de cette famille; il montre comment l'équivalent croît avec la fixité des corps.

	OXYGÈNE O	SOUFRE S	SÉLÉNIUM Se	TELLURE Te
Apparence.	Gaz incolore.	Solide jaune citron.	Solide rouge brun.	Solide ayant l'asp. métall.
Densité à l'état solide.. .	»	2,03	4,8	6,258
Densité de vapeur. . . .	1,1056	2,2	5,6	8,93
Point de fusion.	»	110°	217°	350°
Point d'ébullition. . . .	»	400°	»	rouge vif.
Équivalent.	»	16	39,75	64,5

TROISIÈME FAMILLE

AZOTE, PHOSPHORE, ARSENIC

640. Le caractère fondamental des corps de cette famille est encore tiré de la manière dont ils se comportent vis-à-vis de l'hydrogène.

Un volume d'azote s'unit à 3 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes d'un gaz pouvant jouer le rôle de base ; c'est l'ammoniaque. Les hydrogènes phosphoré et arsénié diffèrent un peu par leur composition de l'ammoniaque ; en effet, 2 volumes de l'un de ces gaz contiennent seulement 1/2 volume de vapeur de phosphore ou d'arsenic pour 3 volumes d'hydrogène. Il y a donc là une anomalie singulière, qu'on avait espéré faire disparaître en prenant la densité de vapeur du phosphore ou de l'arsenic à une température très élevée; mais l'expérience n'est point venue confirmer cette conjecture, rendue encore plus probable par le résultat des expériences de H. Deville et de M. Troost sur la densité de la vapeur de soufre à 1000°.

Quoi qu'il en soit, l'ammoniaque, le phosphure gazeux d'hydrogène et l'hydrogène arsénié doivent être considérés, par l'ensemble de leurs réactions, comme des produits très analogues. Nous en verrons des preuves convaincantes dans l'identité de composition des bases phosphorées et arséniées et des ammoniaques composées en chimie organique. Toutefois, l'ammoniaque est une base énergique, tandis que l'hydrogène phosphoré est une base très faible ; l'hydrogène arsénié est sensiblement neutre. Nous avons vu qu'on peut mettre en évidence la

basicité de l'hydrogène phosphoré, en combinant ce gaz avec les acides bromhydrique et iodhydrique et chlorhydrique (234).

L'azote diffère par plusieurs particularités du phosphore et de l'arsenic; il ne se combine pas directement avec l'oxygène, tandis que le phosphore et l'arsenic éprouvent dans ce gaz une combustion très vive. La stabilité de l'atmosphère terrestre est précisément liée à cette propriété de l'azote. Ce corps doit donc, comme le fluor et l'oxygène dans les familles précédentes, être mis un peu à part dans la famille qui nous occupe.

Le phosphore et l'arsenic se ressemblent au contraire presque en tous points. Les phosphates et les arséniates naturels, qui sont très nombreux, se trouvent ordinairement associés en toutes proportions; leurs formes cristallines sont, d'ailleurs, identiques. C'est en étudiant ces composés que Mitscherlich fit sa remarquable découverte de l'isomorphisme.

Nous résumons les propriétés physiques de ces corps dans le tableau suivant :

	AZOTE Az	PHOSPHORE Ph	ARSENIC As
État physique à la température ordinaire.	Gaz incolore.	Solide	Solide à aspect métallique.
Densité.	»	1,84 à 1,92	5,63
Densité de vapeurs.	0,9714	4,326	10,3
Point de fusion.	»	44°	»
Point d'ébullition.	»	290°	Au rouge naisst.
Équivalent.	14	31	75

QUATRIÈME FAMILLE

CARBONE, SILICIUM, BORE

641. Le carbone forme avec l'hydrogène un nombre considérable de carbures d'hydrogène, mais si l'on prend celui qui renferme le moins de carbone, l'hydrogène protocarboné, on trouve qu'il contient un volume d'hydrogène double du sien; il en est de même pour l'hydrogène silicié. On n'a pas découvert jusqu'ici de composé hydrogéné du bore.

Mais c'est surtout dans les propriétés physiques qu'on trouve les analogies les plus grandes entre ces divers corps. Ils sont beaucoup plus fixes que les autres métalloïdes, qui sont tous facilement réductibles à l'état de vapeurs quand ils ne sont pas gazeux ; on ne volatilise le silicium, qu'aux plus hautes températures de nos fournaux, et ce n'est même que sous l'influence d'une pile de 500 éléments que Despretz a réduit le charbon en vapeurs. On peut considérer le bore et le carbone comme infusibles, le silicium seul passe à l'état liquide à la température de fusion de la fonte.

Nous avons vu que le bore, le silicium et le carbone pouvaient exister à l'état amorphe sous lequel ils sont altérables, et à l'état cristallisé sous lequel ils opposent, au contraire, une très grande résistance à la plupart des agents chimiques. Leur dureté est alors extrêmement considérable.

Le charbon, le bore et le silicium n'ont qu'une seule espèce de dissolvants, ce sont les métaux fondus; encore faut-il ajouter que le charbon ne se dissout que dans la fonte de fer, qui le laisse déposer sous forme de graphite par refroidissement ; les deux autres se dissolvent dans plusieurs métaux, et notamment dans l'aluminium.

Les ressemblances chimiques du carbone, du bore et du silicium sont peu nombreuses. On peut remarquer néanmoins que ce sont, de tous les métalloïdes, ceux qui se combinent le plus facilement à l'azote et qui forment avec lui les composés les plus stables; le bore amorphe s'unit même directement à ce gaz, en dégageant de la chaleur et de la lumière. Ces azotures sont également remarquables par leur résistance à la chaleur. Le cyanogène ne se décompose qu'à une température très élevée, les azotures de bore et de silicium sont indécomposables.

Les acides borique et silicique sont les deux seuls acides *vitrifiables* connus, c'est-à-dire capables de fournir, en s'unissant aux bases, des matières dures, transparentes, que les agents atmosphériques ne modifient pas. Le fluor forme avec ces deux métalloïdes des gaz remarquables, très fumants à l'air et que l'eau décompose d'une manière analogue [fluorure de silicium (629), fluorure de bore (484)]. Il en est de même dans leur manière d'agir vis-à-vis du chlore et du soufre ; cependant, on ne peut attribuer à ces acides et à leurs composés correspondants la même formule. La densité de vapeurs des composés volatils du bore conduit à attribuer à l'acide borique la formule BoO^3, celle des composés du silicium conduit à la formule SiO^2 ou Si^2O^4 analogue à celle de l'acide carbonique. Ajoutons que l'existence de

l'hydrogène silicié (633) et de ses dérivés rapproche notablement le silicium du carbone et l'éloigne du bore. Ce sont des analogies de propriétés physiques qui ont fait placer le bore à côté du carbone et du silicium. Mais l'ensemble de ses propriétés chimiques conduit à le séparer de ces éléments et à en faire un sous-groupe. Il ne peut d'ailleurs être rapproché nettement d'aucun élément connu.

642. **Remarque.** — Les corps que nous avons dû ranger un peu à part, dans les familles qui les comprennent, le carbone, l'azote, l'oxygène et l'hydrogène, sont les éléments essentiels de toute matière organisée ; ils constituent, par leur mélange ou leur combinaison, l'air, l'eau, l'ammoniaque, l'acide carbonique, qui servent à l'accomplissement des phénomènes naturels les plus importants. Il n'est donc pas étonnant qu'ils diffèrent par quelques caractères saillants des autres corps qui s'en rapprochent le plus. On doit donc plutôt s'étonner qu'il ait été possible de trouver, entre ces corps et les métalloïdes que nous rapprochons d'eux, une communauté de propriétés chimiques de l'importance de celles qui ont servi de base à la classification.

643. **De l'atomicité des métalloïdes.** — Si l'on admet l'existence des atomes, on est naturellement conduit à supposer que les gaz simples contiennent le même nombre d'atomes sous le même volume (50). De cette hypothèse et des faits précédemment établis, il résulte que les atomes de chlore, d'oxygène et d'azote ne s'unissent pas à un même nombre d'atomes d'hydrogène pour former l'acide chlorhydrique, l'eau et l'ammoniaque. Un atome de chlore prenant un seul atome d'hydrogène, un atome d'oxygène en prend deux ; un atome d'azote, trois. C'est ce que l'on exprime, en disant que le chlore est un élément monoatomique, l'oxygène un élément diatomique et l'azote un élément triatomique.

Nous ne connaissons pas la densité de vapeur du carbone, la composition en volume des carbures nous est donc inconnue ; mais si nous remarquons que l'hydrogène protocarboné contient le double de son volume d'hydrogène, tandis que l'ammoniaque, qui renferme un élément triatomique, en contient une fois et demie son volume ; l'eau formée d'un élément diatomique, son volume, et l'acide chlorhydrique formé de deux éléments monoatomiques en contient seulement la moitié, nous serons naturellement conduits à supposer que le carbone est tétratomique. On pourra écrire alors la formule de l'hydrogène carboné $ȻH^4$, $Ȼ$ ayant une valeur double de celle que nous avons attribuée à C. La substitution du nouvel équivalent du carbone $Ȼ = 2C = 12$

dans les formules, entraînerait seulement le dédoublement de l'exposant du carbone. L'hydrogène silicié devrait alors se formuler SiH^4, en prenant

$$Si = 2Si = 28.$$

Les symboles

$$H = 1 \quad Cl = 35,5 \quad \Theta = 16 \quad Az = 14$$

correspondant à des volumes égaux et le symbole $C = 12$ du carbone étant défini comme nous venons de le faire, les formules suivantes représenteront les types des combinaisons hydrogénées des métalloïdes des diverses familles

$$ClH \quad OH^2 \quad AzH^3 \quad CH^4$$

La classification de M. Dumas groupe donc les métalloïdes en éléments monoatomiques, diatomiques, triatomiques et tétratomiques, l'hydrogène étant lui-même monoatomique; mais cette conséquence n'est pas absolue, elle est relative seulement à l'ordre de combinaisons qui a servi à établir cette classification. En effet, l'iode qui se combine à l'hydrogène à volumes égaux, peut se combiner avec le chlore dans le rapport de 1 volume d'iode pour 3 de chlore; monoatomique dans le premier cas, l'iode est triatomique dans le second; l'azote triatomique dans l'ammoniaque serait pentatomique dans le chlorhydrate d'ammoniaque (AzH^4Cl). On verra, dans l'étude des métaux, que l'étain par exemple est diatomique dans le chlorure $SnCl^2$ et tétratomique dans le perchlorure $SnCl^4$($Sn = 118$). Beaucoup d'autres métaux se comportent comme l'étain. Les corps simples peuvent donc au point de vue de l'atomicité se séparer en deux classes distinctes, les éléments d'atomicité impaire, qui peuvent être monoatomiques ou triatomiques (exemples : l'or et le thallium qui donnent deux chlorures correspondants aux formules RCl, RCl^3) et les éléments d'atomicité paire, qui donnent des combinaisons appartenant aux types RCl^2 et RCl^4. Toutes ces combinaisons suivent la loi des proportions multiples, mais la notion d'atomicité prouve pour certains corps un ordre particulièrement fréquent de combinaisons.

CHAPITRE XXI

PROBLÈMES DE CHIMIE

I

I. *Combien un kilogramme de bioxyde de manganèse pur fournira-t-il de grammes d'oxygène par la calcination ?*

Solution. — La formule de la réaction (75) est $3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$. (On a de plus $Mn = 28$, $O = 8$.) Cette formule exprime qu'un poids de bioxyde de manganèse égal à $3(28 + 16) = 132$ grammes, par exemple peut céder par la chaleur 16 grammes d'oxygène ($O^2 = 16$). On fera donc le raisonnement suivant :

Si 132	grammes de	MnO^2 donnent . .	16	grammes d'oxygène.
1	—	— donnera. . .	$\frac{16}{132}$	—
1000	—	— donneront. .	$\frac{16\,000}{132}$	—

d'où $R = 121^g,6$.

II. *Combien faudrait-il calciner de bioxyde de manganèse pur pour obtenir* 250 *grammes d'oxygène?*

Solution. — Puisque

132	grammes de	MnO^2 donnent.	16	grammes d'oxygène,
$\frac{132}{16}$	—	— donneront. . .	1	—

Par conséquent, 250 grammes d'oxygène seront fournis par $\frac{132 \times 250}{16}$ gr. de bioxyde de manganèse; d'où

$$P = 2^k,0625.$$

III. *Combien faudrait-il calciner de bioxyde de manganèse pour obtenir un mètre cube d'oxygène mesuré à* 0° *et sous la pression de* 760^{mm} ?

Solution. — Ce problème se ramène facilement au précédent : un litre d'oxygène à 0° et sous la pression de 760 millimètres pèse (81) $1^{gr},293 \times 1,1056 = 1^{gr},430$. Par conséquent, 1 mètre cube de ce gaz pèsera $1^{k},430$. Le problème à résoudre est donc celui-ci : trouver le poids de bioxyde de manganèse qu'il faut calciner pour obtenir $1^{k},430$ de gaz oxygène.

Si 132 grammes de MnO^2 donnent . . . 16 grammes d'oxygène,

$\frac{132}{16}$ — — donneront. . . 1 —

Par conséquent, 1430 grammes exigeront $\frac{132}{16} \times 1430$ grammes,

$$R = 11^{k},791.$$

IV. *Combien faudra-t-il décomposer de chlorate de potasse pour obtenir* 100 *litres d'oxygène mesurés sur la cuve à eau à la pression de* 754^{mm}, *et à la température de* 20° ? *La tension maxima de la vapeur d'eau à* 20° *est de* $17^{mm},31$; *le coefficient de dilatation du gaz* 0,00367.

Solution. — On cherchera d'abord le poids de ces 100 litres d'oxygène. Le poids d'un litre d'air dans les circonstances de l'expérience est $\frac{1,293(754 - 17,31)}{(1 + 0,00367 \times 20)760}$. Le poids du litre d'oxygène sera donc :

$$\frac{1,293(754 - 17,31)}{(1 + 0,00367 \times 20)\,760} \times 1,1056 = 1,297,$$

et 100 litres pèseront 100 fois plus, soit $129^{gr},7$.

Par conséquent, on est amené à chercher le poids du chlorate de potasse qui peut fournir en se décomposant $129^{gr},7$ d'oxygène.

La formule de la décomposition du chlorate de potasse est :

$$KO,ClO^5 = KCl + O^6,$$

les équivalents du chlore, de l'oxygène et du potassium sont K = 39 O = 8, Cl = 35,5. La formule KO,ClO^5 représente donc en poids

$$\underset{K}{39} + \underset{O}{8} + \underset{Cl.}{35,5} + \underset{O^5}{40} = 122,5$$

Elle montre donc que $122^{gr},5$ de chlorate de potasse peuvent fournir $6 \times 8 = 48$ grammes d'oxygène.

Par conséquent, $\frac{122,5}{48}$ en fourniront 1 gramme,

et $\frac{122,5}{48} \times 129,7$ fourniront le poids de l'oxygène demandé.

$$R = 331 \text{ grammes.}$$

V. *On veut préparer avec de la grenaille de fer et de l'acide sulfurique assez de gaz hydrogène pour remplir un ballon de* 100 *mètres de capacité. On demande :*

1° *Le poids de fer et d'acide sulfurique concentré qu'il faudra employer ;*

2° *En supposant que, dans cette préparation, on se serve d'acide sulfurique étendu de dix fois son volume d'eau, et qu'on mette le mélange d'acide et de fer dans des tonneaux d'un hectolitre remplis seulement aux deux tiers; combien faudrait-il réunir de ces tonneaux pour cette préparation ? La densité du fer est* 7,8 *; celle de l'acide concentré* 1,86 (*on négligera la contraction éprouvée par l'acide dans son mélange avec l'eau*).

3° *Quel sera le poids de sulfate de fer en cristaux qu'on pourrait retirer des tonneaux par évaporation du liquide?*

Solution. — 1° On calculera d'abord le poids de l'hydrogène qu'il faut obtenir, en supposant, pour plus de simplicité, le gaz sec et à 0° ; un mètre cube d'hydrogène pèse alors $1^k,29 \times 0,06926 = 0,089$, par conséquent 100 mètres cubes pèsent $8^k,90$. On a donc à calculer le poids de fer et d'acide nécessaires pour cette opération, représentée par la formule :

$$Fe + SO^3,HO + Aq = H + FeO,SO^3 + Aq.$$

Comme $Fe = 28, H = 1, SO^3,HO = 49$, on voit que 28 kilogrammes de fer et 49 kilogrammes d'acide sulfurique produiront 1 kilogramme d'hydrogène. Par conséquent, pour obtenir $8^k,9$ d'hydrogène, il faudra employer $28 \times 8,9$ kilogrammes de fer et $49 \times 8,9$ d'acide concentré (SO^3,HO).

Soit $249^k,2$ de fer, et 436,1 d'acide sulfurique.

2° Le volume du fer nécessaire à l'opération, exprimé en litres, est $\frac{249,2}{7,8} = 32$ litres environ, celui de l'acide est $\frac{436,1}{1,86} = 234^l,5$ environ.

Il faudra ajouter à cet acide 2345 d'eau; le volume total de la matière sera donc

Fer	32,0
Acide	234,5
Eau	2345,0
	2611,5

La capacité des tonneaux est, d'après l'énoncé, les 3/2 de celle du liquide, ou d'environ 3917 litres ; en négligeant les 17 litres, on voit qu'il faudra 39 tonneaux d'un hectolitre pour cette opération.

3° La formule du sulfate de fer cristallisé est $FeO,SO^3 + 7HO$; un équivalent de ce corps qui pèse 139

$$\left(\underset{Fe}{28} + \underset{O}{0} + \underset{SO^3}{40} + \underset{7HO}{63} = 139\right)$$

prend naissance pour un équivalent ($H = 1$) d'hydrogène dégagé ; par conséquent dans la préparation de $8^k,9$ d'hydrogène, il se formera $139 \times 8,9$ kilogrammes de sulfate de fer en cristaux, soit $1237^k,1$.

Les indications qui précèdent suffisent pour montrer la marche à suivre pour résoudre tous les problèmes relatifs au calcul des poids sous lesquels il faut faire réagir les corps pour obtenir un poids ou un volume d'une substance déterminée, ou tous les problèmes inverses.

II

Lorsque, dans une réaction simple, plusieurs gaz prennent naissance, leurs volumes sont nécessairement entre eux dans les rapports de volumes simples, immédiatement fournis par l'inspection de la formule. Il suffira donc de déterminer le volume de l'un d'eux pour connaître le volume des autres ou le volume total. C'est ce que montre le problème suivant :

PROBLÈME. — *Calculer le volume de gaz mesuré à zéro et sous la pression de* 760^{mm} *que peut dégager l'inflammation de* 1 *kilogramme de poudre ordinaire.*

Solution. — La formule théorique de la poudre ordinaire est :

$$KO,AzO^5 + S + 3C = KS + 3CO^2 + Az.$$

Elle exprime que pour 1 équivalent d'azote, Az, il se produit 3 équivalents d'acide carbonique, ou autrement, que le volume de l'acide carbonique est triple de celui de l'azote ; il suffira donc de calculer le volume de l'azote dégagé par 1 kilogramme de poudre.

L'équivalent de l'azotate de potasse est égal à 101, et dans la poudre 101 de salpêtre sont mélangés à 16 de soufre et à 18 de charbon, par conséquent 49 grammes d'azote sont fournis par un poids de poudre égal à $101 + 16 + 18 = 135$.

Si 135 kilogrammes de poudre donnent. . . .	14 kilogrammes d'azote,
1 — — donnera. . . .	$\frac{14^k}{135}$, soit $103^{gr},7$.

On passera de là au volume de l'azote, en divisant $103^{gr},7$ par le poids d'un litre d'azote dans les circonstances de l'expérience, $1^{gr},245$. On obtiendra ainsi 83 litres environ.

Le volume total du gaz dégagé sera donc égal à $4 \times 83 = 332$ litres.

Remarque. — On obtiendrait de la même manière le volume à une autre température et à une autre pression, en divisant le poids de l'azote par le poids p du litre de ce gaz dans les circonstances de l'expérience

$$p = \frac{1,293}{1 + \alpha t} \times \frac{H}{760} 0,9714$$

et en quadruplant le volume.

III

Le problème précédent, et tous ceux où l'on cherche le volume des gaz produits dans une réaction, peuvent être rapidement résolus au moyen des remarques suivantes. Dans nos formules, Az, CO^2 et H, par exemple, représentent les mêmes volumes, c'est-à-dire que les volumes de 1 gramme d'hydrogène, de 14 grammes d'azote et de 22 grammes d'acide carbonique, sont les mêmes dans des circonstances identiques de température et de pression ; par conséquent il suffit de calculer une fois pour toutes le volume de gaz correspondant à 1 gramme d'hydrogène ; on aura ainsi les volumes d'azote et d'acide carbonique contenus dans les poids équivalents de ces corps.

Un litre d'hydrogène à 0 et sous la pression de 760, pèse $1^{gr},293 \times$

0,06926 soit $0^{gr},089$, par conséquent 1 gramme d'hydrogène correspond à $\frac{1}{0,089} = 11^{lit},2$ environ.

On voit donc que

> 135^{gr} de poudre, qui contiennent 14 grammes d'azote, fourniront $11^{lit},2$ d'azote,
> 1 kilogramme en fournira $\frac{1000}{135} \times 11,2 = 83$ litres.

Si l'on demandait de trouver le volume dégagé par ce kilogramme de poudre, en supposant ce volume mesuré à T et sous la pression de H millimètres, on remarquerait que le volume d'un gaz à T et sous la pression de H s'obtient en multipliant son volume à zéro par le binôme de dilatation, et par le rapport inverse des pressions.

$$V = V^0(1 + \alpha T)\,\frac{760}{H}.$$

Toutefois, le volume de gaz contenu dans un équivalent des divers corps simples ou composés n'est pas toujours de $11^l,2$. L'oxygène, représentant un volume deux fois plus petit que H, ne contiendra sous le poids de 8 grammes que la moitié de $11^l,2$, soit $5^l,6$; tandis que l'acide chlorhydrique ($HCl = 36,5$), qui représente un volume deux fois plus grand que H, contiendra nécessairement sous son poids équivalent un volume de $22^l,4$ (mesurés, bien entendu, à 0^0 et sous la pression de 760 millimètres).

Pour bien fixer les idées sur l'emploi des considérations qui précèdent, nous résoudrons encore les deux problèmes suivants :

PROBLÈME. — *Trouver le volume de gaz bioxyde d'azote que fournirait 1 kilogramme de cuivre traité par une quantité suffisante d'acide azotique, le gaz étant supposé recueilli sur la cuve à eau, à la température de 20° et sous la pression de 750 millimètres. Tension maxima de la vapeur d'eau à 20°, $17^{mm},3$. Équivalent du cuivre*, 32.

Solution. — La formule de la réaction est (167).

$$3Cu + 4AzO^5 + Aq = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2 + Aq.$$

Elle exprime que 3 équivalents, soit 96 grammes de cuivre, donnent 1 équivalent de bioxyde d'azote ou 14 grammes, correspondant à $22^l,4$ (puisque AzO^2 exprime dans nos formules un volume double de H), si l'on

suppose le gaz sec et mesuré à 0° sous la pression de 760 millimètres.

Si 96 grammes de cuivre donnent. . . . $22^{lit},4$ de bioxyde d'azote,
1000 — en donneront. . $\frac{1000}{96} \times 22^{lit},4$, soit $234^{lit},3$.

Pour passer de là au volume x mesuré sur la cuve à eau à 20°, et sous la pression extérieure de 760, on effectuera le calcul indiqué par la formule connue

$$x = 233^{lit},3 \times (1 + 0,00367 \times 20) \times \frac{760}{760 - 17,3},$$

dans laquelle $17^{mm},3$ représentent la tension maxima de la vapeur d'eau à 20°.

Problème. — *Calculer le volume de gaz oxygène que fournirait* 1 *kilogramme de chaux soumis au rouge à l'action d'un courant de chlore. Le gaz est mesuré à* 0° *et sous la pression de* 760. *L'équivalent du calcium est* 20.

Solution. — La formule de la réaction est :

$$CaO + Cl = CaCl + O.$$

Elle montre que 28 grammes de chaux donnent 8 grammes d'oxygène, soit $5^{l},6$ d'oxygène, puisque O = 8 représente dans nos formules un volume moitié de celui que représente H = 1.

Si 28 grammes de chaux donnent. . . . $5^{lit},6$ d'oxygène,
1000 — donneront. . . $\frac{1000}{28} \times 5^{lit},6 = 200$ litres.

On calculerait facilement le volume dans toute autre circonstance de température et de pression.

IV

SUR QUELQUES PROBLÈMES EXIGEANT L'EMPLOI DES ÉQUATIONS

Lorsque la séparation de certains corps solides ou gazeux mélangés présente des difficultés particulières, on peut déterminer leur propor-

tion en engageant les éléments du mélange dans de nouvelles combinaisons. Les variations de poids et de volumes qu'ils éprouvent alors fournissent en général des équations de conditions suffisantes pour trouver leur proportion.

PROBLÈME. — *Un mélange de chlorure et de bromure d'argent pèse* p; *réduit par l'hydrogène, il laisse un poids* p′ *d'argent; quelle est la proportion des deux composés dans le mélange?*

Équivalents : $Cl = 35,5$, $Br = 80$ $Ag = 108$.

Solution. — Soient x et y les poids respectifs du chlorure et du bromure d'argent, on a d'abord l'équation

$$(1) \qquad x + y = p.$$

Par l'action de l'hydrogène, on ramène les deux composés à l'état d'argent; l'équivalent du chlorure d'argent étant 108 et celui du chlore 35,5, on voit qu'un poids 143,5 de chlorure d'argent donne 108 d'argent; on verrait de même que 188 de bromure donnent 108 d'argent; le poids de l'argent sera donc lié aux poids x et y par l'équation

$$(2) \qquad \frac{108}{143,5}x + \frac{108}{188}y = p'.$$

Ces deux équations suffisent pour déterminer x et y.

Application. $p = 960^{mg}$, $p' = 648^{mg}$. *Rep.* $x = 574$, $y = 376$.

PROBLÈME. — *Un mélange de chlorure de potassium et de sodium bien desséché a un poids égal à* p. *On le traite par un excès d'acide sulfurique, et après avoir chassé l'excès d'acide, on trouve que le poids des sulfates est* p′ : *déduire de ces données le poids des métaux contenus dans le mélange.*

Équivalents : $Cl = 35,5$, $SO^3 = 40$, $Na = 23$, $K = 39$, $O = 8$.

Solution :

23 de sodium donnent $23 + 35,5 = 58,5$ de chlorure et $23 + 8 + 40 = 71$ de sulfate de soude,
39 de potassium — $39 + 35,5 = 74,5$ de chlorure et $39 + 8 + 40 = 87$ de sulfate de potasse.

On pourra donc écrire les deux équations suivantes, dans lesquelles

x et y représentent les poids respectifs du sodium et du potassium

(1) $$\frac{58,5}{23}x + \frac{74,5}{39}y = p,$$

(2) $$\frac{71}{22}x + \frac{87}{39}y = p'$$

Application. $p = 1330^{mg}$, $p' = 1580$. *Rép.* $x = 230$, $y = 390$.

On peut aussi se servir des équations pour déterminer les coefficients des formules chimiques qui représentent des réactions compliquées ; en voici un exemple :

Problèmes. — *Trouver la formule de la réaction du phosphore et de la chaux, à une haute température, en supposant qu'on ait constaté qu'il se produit dans cette circonstance du phosphure de calcium $PhCa^2$ et du phosphate tribasique de chaux $3CaO,PhO^5$.*

Solution. — La formule de la réaction sera :

$$x\text{Ph} + y\text{CaO} = z\text{PhCa}^2 + t(3\text{CaO},\text{PhO}^5).$$

Les équations de condition s'obtiennent en exprimant que les quantités de phosphore, de calcium et d'oxygène sont les mêmes dans les deux membres de cette équation. On aura donc, pour trouver les quatre inconnues, les trois équations suivantes :

(1) $x = z + t$ (équation relative aux quantités de phosphore),
(2) $y = 2z + 3t$ (— de calcium),
(3) $y = 8t$ (— d'oxygène).

Le problème est donc indéterminé, et il devait en être ainsi, puisque les valeurs des coefficients n'expriment en définitive que des rapports entre les nombres des équivalents des substances qu'il faut faire réagir.

Posons $t = 1$, par exemple, les trois équations deviendront :

(1) $x = z + 1$,
(2) $y = 2z + 3$,
(3) $y = 8$;

d'où l'on tire facilement :

$$y = 8, \quad z = \frac{5}{2}, \quad x = \frac{7}{2}.$$

La formule de la réaction est donc :

$$\frac{7}{2}Ph + 8CaO = \frac{5}{2}PhCa^2 + (3CaO,PhO^5);$$

ou en multipliant tous les coefficients par deux, pour faire disparaître les fractions :

$$7Ph + 16CaO = 5PhCa^2 + 2(3CaO,PhO^5).$$

Voici maintenant quelques problèmes relatifs aux mélanges gazeux résolus par l'usage des équations.

PROBLÈME. — *En faisant passer de la vapeur d'eau sur du charbon porté au rouge, on obtient un mélange composé d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Si l'on suppose que* 100 *volumes du mélange contiennent* a *d'acide carbonique, quelle sera la proportion des deux autres gaz?*

Solution. — Soient x le volume d'hydrogène et y le volume d'oxyde de carbone contenus dans les 100 volumes du mélange, on aura :

$$(1) \qquad x + y = 100 - a.$$

Si l'on exprime que le volume de l'oxygène uni au carbone provenan de l'eau décomposéee est nécessairement moitié de celui de l'hyrogène, on aura :

$$(2) \qquad \frac{x}{2} = a + \frac{y}{2},$$

puisque l'acide carbonique contient son volume d'oxygène, et l'oxyde de carbone la moitié. Des équations (1) et (2) on tirera facilement :

$$x = \frac{100 + a}{2}, \quad y = \frac{100 - 3a}{2}.$$

PROBLÈME. — 100 *volumes d'un mélange d'hydrogène protocarboné, d'hydrogène bicarboné, d'hydrogène et d'azote mélangés de* 200 *volumes d'oxygène ont donné, après le passage de l'étincelle, un résidu de* 135 *volumes, dont* 80 *sont absorbables par la potasse et* 45 *par le phosphore à chaud ; déduire de ces données la composition du mélange.*

Solution. — Soient x le volume de protocarbure, y celui de bicarbure, z le volume de l'hydrogène, t celui de l'azote, on a :

$$x + y + z + t = 100.$$

La valeur de t se déduit facilement de la remarque suivante : les 135 volumes de résidu traités successivement par la potasse et le phosphore laissent absorber 80 volumes d'acide carbonique et 45 volumes d'oxygène ; il reste donc 10 volumes qui sont nécessairement de l'azote : donc $t = 10$.

L'équation primitive devient donc :

$$x + y + z = 90.$$

Si l'on exprime : 1° que l'hydrogène protocarboné donne, lorsqu'on le brûle par l'oxygène, son volume d'acide carbonique ; l'hydrogène bicarboné, le double, on obtiendra une seconde équation :

$$x + 2y = 80.$$

2° Que l'hydrogène protocarboné absorbe le double de son volume d'oxygène; l'hydrogène bicarboné, le triple, pour se transformer en eau et acide carbonique ; l'hydrogène, la moitié, pour donner de l'eau seulement, et qu'il a été employé en tout (200 — 45) d'oxygène, on obtiendra une troisième équation :

$$2x + 3y + \frac{z}{2} = 155,$$

d'où l'on déduit facilement :

$$z = 30, \qquad y = 20, \qquad x = 40.$$

Remarque. — Les raisonnements qui précèdent sont généraux, et par conséquent peuvent servir quand il s'agit de déterminer la composition d'un mélange gazeux composé de trois gaz combustibles. On voit en effet que le volume du mélange fournit la première relation; le volume de l'acide carbonique formé, la deuxième ; le volume d'oxygène employé, la troisième. Si dans le problème ci-dessus nous avons pris quatre gaz, c'est que le volume de l'un deux, l'azote, pouvait se trouver directement en mesurant un résidu. On pourrait cepen-

dant obtenir une quatrième relation en mesurant le mélange gazeux placé sur le mercure après l'explosion, dans une éprouvette graduée chauffée au bain d'huile, à 150° par exemple, parce que l'augmentation de volume ne serait pas due seulement à la dilatation du gaz, mais à la vaporisation de l'eau. Le volume de celle-ci formerait une relation nouvelle pour déterminer le volume d'un quatrième gaz combustible.

V

PROBLÈMES SUR LA SOLUBILITÉ DES GAZ DANS LES LIQUIDES

Nous avons donné les lois de la solubilité des gaz dans les liquides (18) et défini le *coefficient de solubilité* à une température donnée, *le volume constant de gaz dissous à cette température par l'unité de volume du liquide, le gaz étant mesuré à* 0° *et sous la pression finale après la dissolution.*

Si le coefficient de solubilité d'un gaz est a, V le volume du liquide et H la pression finale après la dissolution, on peut donc dire que le volume de gaz dissous est Va mesuré sous la pression H.

Problème. — *On introduit dans une éprouvette graduée, placée sur la cuve à mercure, un volume* v *de gaz mesuré à* T° *et sous la pression de* H *millimètres, et un volume* V *d'eau purgée d'air. Après un certain temps, il reste dans l'éprouvette un volume* v' *de gaz sous la pression* H' *à la même température* T°; *déduire de cette expérience le coefficient de solubilité du gaz dans l'eau pour cette température.*

Solution. — Le volume du gaz dissous dans l'eau, mesuré à la pression finale H', serait, d'après ce qui vient d'être dit plus haut, égal à Va; celui qui reste au-dessus du liquide est par hypothèse v' sous la même pression. Comme la même masse gazeuse occupait primitivement le volume v sous la pression H, on aura, en appliquant la loi de Mariotte, la relation :

$$(1) \qquad (v' + Va)H' = vH$$

d'où l'on tirera facilement la valeur de a.

Remarque. — Si la température (T) à laquelle on détermine le coefficient de solubilité diffère de la température (t) à laquelle on mesure

le volume primitif du gaz, l'expression précédente se complique un peu. Il est évident alors que le problème à résoudre est celui-ci : Connaissant le volume v d'une masse gazeuse à t^0 et sous la pression H, déterminer son volume v_1 à la température T et sous la pression H

$$(2) \qquad \frac{v_1}{1+\alpha T} = \frac{v}{1+\alpha t}.$$

et il suffira de remplacer v par v_1 ainsi calculé dans la formule (1).

PROBLÈME. — *Dans un vase de volume* V, *et primitivement plein d'air atmosphérique à la pression de* 760^{mm}, *on introduit un volume* v *d'eau saturée d'acide carbonique à la pression de l'atmosphère, et on ferme hermétiquement le vase. Une portion de l'acide carbonique s'échappe du liquide tandis que de l'air contenu dans le vase au-dessus du liquide se dissout partiellement dans celui-ci ; l'équilibre établi, quelle sera la pression dans l'intérieur du vase ?*

Solution. — On sait que chaque gaz se dissout comme s'il était seul dans le mélange : désignons par x, y et z les pressions finales de l'acide carbonique, de l'azote et de l'oxygène dans l'atmosphère qui surmonte le liquide, par a, a' et a'' les coefficients de solubilité des trois gaz précédents à la température à laquelle on opère. Le raisonnement suivant permettra de déterminer chacune des trois inconnues.

Le volume de l'acide carbonique contenu primitivement dans l'eau est va à la pression de 760^{mm} ; à la fin de l'expérience, il reste dans le liquide le même volume va à la pression x, et au-dessus un volume $(V-v)$ à la même pression. On aura donc en appliquant la loi de Mariotte :

$$(V - v + va)x = va.760.$$

Le volume primitif de l'azote peut être considéré comme égal à $V-v$ si l'on suppose que la pression de ce gaz est de $(\frac{4}{5}.760)$. A la fin de l'expérience, ce gaz occupera un volume $(V-v)$ à la pression y au-dessus du liquide, et le volume de gaz dissous sera $v\,a'$ à la même pression y ; d'où l'on déduira la relation :

$$(2) \qquad (V - v + va')y = (V - v)\,\tfrac{4}{5}.760$$

qui donne la valeur de y.

La valeur de z pour l'oxygène se déduirait de la relation

$$(5) \qquad (V - v + va'')z = (V - v)\tfrac{1}{5}.760$$

qu'on établirait de la même manière que la précédente.

La pression du mélange étant égale à la somme des pressions qu'exercerait chaque gaz, s'il était seul, on aura pour cette pression finale P

$$P = x + y + z.$$

On pourrait demander de calculer la composition du gaz dissous et la composition de l'atmosphère gazeuse à la surface du liquide.

La composition d'un mélange gazeux est donnée par les volumes des gaz composants mesurés sous la même pression, la pression 1 par exemple, ou par les pressions des gaz composants, mesurés sous le même volume, l'unité de volume.

Pour le gaz dissous dans le liquide, les volumes sont respectivement

Va	à la pression	x	ou	Vax	sous la pression 1
Va'	—	y	ou	$Va'y$	—
Va''	—	z	ou	$Va''z$	—

Les quantités ax, $a'y$, $a''z$ détermineront la composition du gaz dissous.

A la surface du liquide, les trois gaz peuvent être considérés comme occupant le même volume $V - v$ sous des pressions respectivement égales à x, y, z. La composition de l'atmosphère gazeuse sera déterminée par les nombres :

$$x \qquad y \qquad z$$

Problème. — *Dans une éprouvette graduée, placée sur le mercure et contenant un volume* V *d'eau purgée d'air, on introduit un volume* V' *d'un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone mesuré à la pression* H'. *Après un certain temps, le volume du gaz se trouve réduit à* V_1 *sous la pression* H_1. *Déduire de ces données et de la connaissance des coefficients de solubilité des deux gaz* a *et* a' *à la température à laquelle on opère, la composition du mélange.*

Solution. — Soient x et y les volumes de l'acide carbonique et de

l'oxyde de carbone supposés mesurés à la pression H', on aura d'abord l'équation

$$(1) \qquad x + y = V'.$$

On peut supposer que le mélange restant à la fin de l'opération contienne son propre volume d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, le premier à la pression z et le second à la pression t, à la condition toutefois que la somme de ces pressions soit égale à H_1, on aura donc :

$$(2) \qquad z + t = H_1.$$

Comme le liquide contient à la fin de l'expérience un volume Va d'acide carbonique supposé mesuré à la pression z, et qu'il en reste dans l'éprouvette au-dessus du liquide un volume V_1, à la même pression, on aura, en appliquant la loi de Mariotte :

$$(3) \qquad x.H' = z(V_1 + Va).$$

Le même raisonnement conduirait pour l'oxyde de carbone à la relation :

$$(4) \qquad y.H' = t(V_1 + Va').$$

On a donc ainsi entre les quatre inconnues, quatre équations du premier degré qui permettront toujours de résoudre le problème.

PROBLÈMES DIVERS.

1° On chauffe 1 gramme d'un mélange de bicarbonate et de carbonate neutre de soude dans un ballon muni d'un tube abducteur qui se rend sous une cloche graduée (comme dans l'analyse de l'eau oxygénée), et l'on constate qu'il se dégage 80 centimètres cubes de gaz carbonique mesurés à 15° et sous la pression de 750mm ; quelle est la proportion du bicarbonate de soude contenue dans le mélange ?

La surface de l'eau est recouverte d'une couche d'huile pour empêcher la dissolution de l'acide carbonique, qu'on supposera sec, dans la cloche où on le mesure.

2° On introduit dans un petit ballon de l'azotate de potasse, de la po-

tasse caustique et un mélange de limaille de zinc et de fer; il se dégage de l'ammoniaque. Expliquer la réaction. En supposant qu'on opère sur 1gr,010 d'azotate de potasse impur, et qu'on recueille l'ammoniaque dans 10 centimètres cubes d'une liqueur normale d'acide sulfurique contenant 49 grammes d'acide sulfurique par litre, on trouve que cette liqueur, qui exigeait primitivement un volume de liqueur alcaline mesuré par 120 divisions d'une certaine burette, n'en exige plus maintenant que 24; quel est le titre de l'azotate?

3° Dans un appareil à hydrogène contenant 1gr,1 de zinc et un excès d'acide sulfurique étendu, on verse une dissolution contenant 2gr,175 d'azotate de soude. Calculer le volume de gaz hydrogène qui se dégagera dans cette expérience, en supposant qu'on le mesure sur la cuve à eau à la température de 15° et sous la pression extérieure de 758mm? Tension maxima de la vapeur d'eau, $f = 12^{mm},8$. [On supposera que l'acide azotique se transforme intégralement en ammoniaque (144).]

4° On traite 5 grammes de bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique, et l'on recueille le chlore qui se dégage dans une dissolution d'ammoniaque. Quel est le volume d'azote mis en liberté, en supposant qu'on le mesure à 15°, sous la pression de 760mm (on supposera le gaz sec, pour plus de simplicité)? Pourrait-on utiliser cette réaction pour le dosage des manganèses du commerce (361)?

5° Quel est le poids de chlorate de potasse qu'il faudrait ajouter à 1 gramme de fer dissous dans l'acide chlorhydrique en excès, pour le transformer en perchlorure de fer?

6° On fait passer un courant de chlore jusqu'à refus dans de l'eau, tenant en suspension du phosphure d'hydrogène solide. Que se produira-t-il et comment du poids des corps formés pourra-t-on déduire la composition du phosphure solide?

7° Sachant que 1gr,260 de phosphure solide traité par l'acide azotique donnent 2gr,840 d'acide phosphorique, déterminer la composition de ce corps.

8° Combien un gramme de phosphure solide calciné avec du cuivre métallique donnera-t-il de centimètres cubes de gaz hydrogène ramenés à 0° et sous la pression de 760mm?

(Les trois expériences qui précèdent sont celles que M. P. Thenard a utilisées pour déterminer la composition du phosphure solide.)

9° Dans une éprouvette remplie de mercure, on brise une petite ampoule contenant 0gr,330 de phosphure liquide, et l'on expose l'éprouvette à l'action prolongée des rayons solaires. Le phosphure liquide se

transforme en phosphure solide et en phosphure gazeux, qui occupe à 10° et sous la pression de 750^{mm} un volume de $138^{c},5$. Déduire de cette expérience la composition du phosphure liquide.

On suppose connues la composition du phosphure solide et la densité du phosphure gazeux ($D = 1,184$).

(C'est de cette manière que la composition du phosphure liquide a été déterminée par M. P. Thenard.)

10° En supposant que le gaz acide carbonique dégagé par 2 kilogrammes de bicarbonate de soude pur se trouve renfermé dans un espace résistant de deux litres de capacité à la température de 10°, quel serait le volume d'acide maintenu liquide par la pression du gaz?

Tension de l'acide carbonique à 10°.	45 atmosphères.
Densité de l'acide carbonique liquide à 10°. .	0,868

11° Un kilogramme d'acide oxalique étant donné, combien en obtiendra-t-on d'oxyde de carbone sec à 11°, et sous la pression de 758^{mm}, en le traitant pas l'acide sulfurique concentré? On suppose l'expérience faite avec de l'acide oxalique du commerce. La tension maxima de la vapeur d'eau à 11° est $9^{mm},79$.

(Concours général de 1858, *Mathématiques spéciales.*)

12° Un kilogramme d'azotate de potasse étant donné, combien faut-il de carbone pour en convertir l'oxygène en acide carbonique?

Combien produira-t-on de carbonate sec en poids?

Combien d'azote en volume, le gaz supposé sec à 10° et à 752^{mm}?

Combien d'acide carbonique libre en volume sous les mêmes conditions?

(Concours général de 1858, *Seconde scientifique.*)

13° Combien faut-il de zinc et d'acide sulfurique pour produire 100 mètres cubes d'hydrogène, mesurés sur l'eau, à la pression de 766^{mm} à 22°? La tension de la vapeur d'eau à cette température est de $19^{mm},66$.

(Concours général de 1859, *Mathématiques spéciales.*)

14° Étant donnés 25 grammes de protochlorure de mercure, combien faut-il de litres de chlore à 15° et sous la pression de 765^{mm} pour le convertir en bichlorure?

(Concours général de 1859, *Seconde scientifique.*)

15° Tout l'azote contenu dans un mètre cube d'air humide à 10° et à

750^{mm} étant converti en cyanure de baryum, par son passage sur de la baryte chauffée au rouge avec un charbon, on demande :

Combien il se produit de cyanure de baryum?

Combien le cyanure de baryum, étant converti en ammoniaque sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau à 300°, donne d'ammoniaque?

Combien cette ammoniaque, étant convertie en acide azotique sous l'influence de la mousse de platine et d'un courant d'oxygène, donne d'acide azotique?

Combien cet acide azotique donnera d'azotate de potasse?

(Concours général de 1860, *Mathématiques spéciales.*

16° On demande quel est, à 0° et sous la pression de 0^{m},76, le volume de cyanogène que l'on peut extraire de 100 grammes de cyanure de mercure.

On demande, en outre, quel est le poids de chlorate de potasse qui pourrait, en se décomposant complètement, fournir assez d'oxygène pour transformer en acide carbonique tout le charbon de ce cyanogène.

La densité du cyanogène est 1,80. On sait que l'équivalent de l'hydrogène étant 1, celui de l'azote est 14, celui du carbone 6, celui du mercure 100, celui du chlore 35,43, celui de l'oxygène 8, et celui du potassium 39.

(Concours général de 1861, *Mathématiques spéciales.*)

17° On demande quel est le poids de carbone qui peut convertir en oxyde de carbone 1 kilogramme de peroxyde de fer pur et sec; quel est le volume d'air à 100° et sous la pression de 0^{m},77, qu'il faudrait employer pour convertir cet oxyde de carbone en acide carbonique à 10°, et sous la pression de 0^{m},76, l'équivalent de l'hydrogène étant 1, celui du fer 28, celui de l'oxygène 8, celui du carbone 6. Un litre d'air à 0° et sous la pression de 0^{m},76, pèse 1^{gr},293, la densité de l'oxyde de carbone est 9,867, celle de l'acide carbonique 1,529, celle de l'oxygène 1,105.

(Concours général de 1862, *Seconde scientifique.*)

18° On a produit de l'hydrogène au moyen de 10 grammes de zinc pur, et on s'en est servi pour réduire à l'état métallique 1 gramme de bioxyde de cuivre; on demande combien les 10 grammes de zinc doivent fournir de gaz hydrogène en volume, ce gaz étant recueilli sur

l'eau à la pression de $0^m,765$, et à la température de 11°, la tension de la vapeur d'eau étant de $9^{mm},165$. On demande de plus combien il est resté de ce même gaz en volume après la réduction de l'oxyde de cuivre; le gaz est mesuré sur l'eau, sous la pression de $0^m,758$, à la température de 26°, la tension de la vapeur d'eau étant de $24^{mm},988$.

(Concours général de 1862, *Mathématiques spéciales.*)

19° A un litre de chlore gazeux et sec, à la pression de 710^{mm} et à la température de 0°, on ajoute une solution concentrée de potasse ; il se forme du chlorure de potassium et du chlorate de potasse ; on demande quel est le poids de chlore qui entre dans ces deux composés. La densité du chlore est 2,44.

(Concours général de 1862, *Seconde scientifique*).

20° On demande quel est le volume d'oxygène qu'il faudrait ajouter à 100 litres d'air, ces gaz étant à 15° et à 750^{mm} de pression, pour que le rapport des poids de l'azote et de l'oxygène soit égal à celui qu'offrent ces mêmes éléments dans l'acide nitrique anhydre.

(Concours général de 1863, *Mathématiques spéciales.*)

21° Les équivalents du lithium, du sodium, du potassium, du rubidium et du thalium, étant respectivement, 7, 23, 39, 85, 124, 204, on demande combien 100 grammes de chacun de ces métaux fournissent d'hydrogène sec à 0° et à $0^m,76$, par la décomposition de l'eau.

(Concours général de 1863, *Mathématiques spéciales.*)

22° Un gramme d'une matière organique non azotée donne à l'analyse $1^{gr},467$ d'acide carbonique et $0^{gr},600$ d'eau, on demande quelle est sa composition et si ces données suffisent pour en indiquer la formule exacte.

(Concours général de 1863. *Mathématiques élémentaires.*)

23° — Trouver le volume de gaz protoxyde d'azote que donnent 100 grammes d'azotate d'ammoniaque en se décomposant par la chaleur. On suppose que le gaz est recueilli sur l'eau à 17° et sous la pression de $0^m,752$; la tension maximum de la vapeur d'eau à 17° est $14^{mm},5$.

(Concours général de 1864, *Mathématiques spéciales.*)

24° On se propose d'absorber ou de décomposer 10 litres d'acide sulfhydrique mesurés à 20° et à 750 millimètres de pression. 1° Combien convient-il d'employer de chacun des réactifs suivants : chlore gazeux en poids ; *id.* en volume ; acide sulfureux en poids ; *id.* en volume ; perchlorure de fer anhydre ? 2° Combien faudrait-il employer

de protoxyde de sodium pour absorber cette quantité d'acide sulfhydrique? Combien de sulfate de protoxyde de fer, de sulfate de protoxyde de zinc et de protochlorure de manganèse, pour décomposer le monosulfure de sodium ainsi produit? Faire connaître les réactions qui s'opèrent entre les divers corps, et en donner les formules exactes. Toutes les réactions dont il s'agit exigent le concours de l'eau. Cependant, pour simplifier les calculs, on suppose que les réactifs solides sont employés à l'état sec, et que les produits formés sont également à l'état anhydre.

(Concours général de 1866, *Mathématiques spéciales*.)

25°. — On a fait passer sur de l'oxyde de cuivre incandescent un mélange parfaitement sec d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarbonné qui a fourni par sa combustion 1 gramme d'eau et $1^{gr},977$ d'acide carbonique. Déterminer 1° la composition du mélange gazeux; 2° son volume à 0° et sous $0^{m},76$. Le poids du litre d'air à 0° et sous $0^{m},76$ est $1^{gr},293$. La densité de l'hydrogène est 0,06926, celle de l'acide carbonique 1,529.

(Concours général de 1867, *Mathématiques spéciales*.)

26°. — $1^{gr},600$ de fonte contenue dans une nacelle de porcelaine sont placés dans la première partie d'un tube de verre horizontal, dont la seconde moitié est complètement remplie par 40^{gr} de chlorure de potassium cristallisé.

On fait passer sur la fonte un courant de chlore en excès pendant qu'on chauffe tout le tube au rouge sombre. Le fer, le soufre, le phosphore et le silicium de la fonte se volatilisent à l'état de chlorures, tandis que le charbon reste dans la nacelle.

Le perchlorure de fer est retenu par le chlorure de potassium, tandis que le bichlorure de soufre, le perchlorure de phosphore et le bichlorure de silicium vont se décomposer dans l'eau d'un tube en U qui est placé à la suite du tube horizontal.

L'eau de ce tube est ensuite évaporée à sec avec un excès d'acide nitrique et un peu d'azotate de potasse. En reprenant par l'eau la masse évaporée, on obtient un résidu insoluble de silice dont le poids est $0^{gr},070$. La nouvelle dissolution évaporée à sec avec du nitrate d'argent en excès laisse, lorsqu'on reprend par l'eau bouillante, un précipité de phosphate jaune d'argent dont le poids est $0^{gr},020$.

La dernière dissolution traitée par l'azotate de baryte donne un précipité de sulfate de baryte dont le poids est $0^{gr},015$.

La nacelle contenait à la fin de l'expérience une quantité de carbone capable de produire 110cc d'acide carbonique mesuré à 0° et sous la pression de 0,760.

Déduire de ces données :

1° La composition de la fonte soumise à l'expérience ;

2° L'augmentation de poids qu'ont éprouvée les 40gr de chlorure de potassium, en fixant le perchlorure de fer ;

3° Les poids des chlorures de soufre, de phosphore et de silicium qui étaient venus se décomposer dans l'eau du tube en U.

Les équivalents sont :

$$Fe = 28, \qquad Ba = 68{,}5 \qquad Ag = 108.$$

(Concours général de 1875, *Mathématiques spéciales.*)

27°. — On décompose par la chaleur :

1° 1k,525 d'acétate de soude sec en présence d'un excès d'hydrate de baryte ;

2° 3k,298 d'acide oxalique sec ou privé d'eau de cristallisation en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré.

Les gaz résultant de ces deux opérations sont mélangés avec 3546 litres d'air à 15° et à 760 millimètres de pression.

Le tout est abandonné à 15° de température et à 776 millimètres de pression au contact d'un volume limité d'eau pouvant être considéré comme infiniment petit par rapport au volume du mélange gazeux et on demande :

1° Le volume ramené à 0° et à 760 millimètres de pression du gaz dissous dans un litre d'eau et les volumes partiels des gaz constituants ;

2° Les procédés au moyen desquels on pourrait faire l'analyse de ce mélange gazeux.

Equivalents : $H = 1$, $O = 8$, $C = 6$, $Na = 23$.

Coefficients de solubilité dans l'eau à 15° :

Azote	0,01478
Oxygène	0,02989
Acide carbonique	1,0020
Oxyde de carbone	0,02432
Gaz des marais	0,03909

Les densités dont on aura besoin devront être calculées.

(Concours général de 1878, *Mathématiques spéciales.*)

28°. — On décompose entièrement par la chaleur 36gr,780 de chlorate de potasse ; on obtient 10 litres 0,70 d'oxygène mesuré sec à 0° et sous la pression de 0m,760. Le résidu dissous dans l'eau est précipité par une solution de nitrate d'argent contenant 17 grammes de sel par litre et dont on emploie 3 litres ; le précipité pèse 43 grammes. On demande de calculer les équivalents du chlore, du potassium et de l'azote.

Densité de l'oxygène 1,105 : équivalent de l'oxygène 8 : équivalent de l'argent 108.

(Concours général de 1879, *Mathématiques élémentaires.*)

29°. — Dans un flacon contenant 5 litres 325 de chlore sec, mesuré à 35° et sous la pression de 0m,745, on verse 18gr,349 d'arsenic métallique en poudre. Après la réaction, on verse dans le même flacon un excès d'eau. Le liquide filtré est agité avec un volume de chlore égal au premier, jusqu'à la dissolution complète. On demande la nature et la proportion des produits contenus dans la solution aqueuse avant et après l'action de la seconde portion de chlore.

Par quels moyens peut-on reconnaître ces produits et les doser ? Reste-t-il des corps non dissous; quelle est leur nature et leur poids ?

Les équivalents de l'arsenic, du chlore, de l'oxygène et de l'hydrogène sont : 75 ; 35,5 ; 8 ; 1.

(Concours général de 1879, *Mathématiques spéciales.*)

30°. — Un ballon de verre a une capacité de 279cc, 3 à 17°. On le tare plein d'air sec à cette température et sous la pression de 756 millimètres. On y introduit ensuite du protochlorure de phosphore. On chauffe ce ballon à 170° ; le protochlorure de phosphore se réduit en vapeur et chasse l'air du ballon ; le perchlorure de phosphore se vaporise également. Quand la vaporisation est complète, on ferme au chalumeau le col du ballon préalablement étiré. Le ballon refroidi et porté de nouveau sur le plateau de la balance a éprouvé une augmentation de poids de 0gr,914.

En ouvrant la pointe du ballon sous l'eau pure récemment bouillie, on constate que le ballon se remplit complètement. Qu'est-il résulté de l'action de l'eau sur les chlorures contenus dans le ballon ? La dissolution aqueuse ainsi obtenue traitée par un excès d'azotate d'argent additionnée d'acide azotique, a produit 4gr,150 de chlorure d'argent.

Conclure de ces données : le poids du mélange du protochlorure et de perchlorure de phosphore qui était resté dans le ballon.

(Concours général de 1880, *Mathématiques spéciales.*)

31°. On prend un certain poids d'un alliage de cuivre et d'argent que l'on chauffe dans de l'acide sulfurique concentré. Le produit est dissous dans l'eau, on ajoute à la dissolution une lame de cuivre du poids de 26 grammes ; lorsque l'action est terminée, on trouve que la lame de cuivre avec ce qui s'y est déposé pèse 32 grammes. Le liquide surnageant est additionné de potasse caustique ; le précipité est lavé et séché; son poids est de 45 grammes. On demande : 1° le poids de l'alliage ; 2° sa teneur en argent et en cuivre ; 3° le volume à 0° et sous $0^m,760$ du gaz recueilli pendant la dissolution de l'alliage dans l'acide sulfurique. Les équiv. sont : Cu = 31,75, Ag = 108, S = 16. La densité de l'hydrogène, 0,069 (*Concours général*).

32°. — Un mélange de cyanogène, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et d'oxygène occupe 1 litre à 0° et sous la pression de 760^{mm}. On y fait passer une étincelle électrique et, après la détonation, le volume n'est plus que de 850^{cc}. On agite le nouveau mélange gazeux avec une solution de potasse et il reste seulement 250^{cc} de gaz. Ce résidu mis en contact avec du phosphore ne laisse que 100^{cc}. Conclure de ces données :

1° Les volumes des différents gaz composant le mélange primitif;

2° La densité de ce mélange ;

3° Les poids de cyanure de mercure, d'acide oxalique cristallisé, de carbonate de chaux et de chlorate de potasse qu'il faudrait employer pour préparer le mélange, en supposant que le cyanure de mercure ne donne pas de paracyanogène.

K = 39
Ca = 20
Hg = 100

Les calculs seront effectués en employant les densités théoriques des gaz.

(Concours général de 1883, *Mathématiques spéciales.*)

NOTES

NOTE I

Diffusion des liquides. — Dialyse.

Deux liquides de densité différente, n'exerçant pas d'action chimique l'un sur l'autre, mais susceptibles néanmoins de se dissoudre en toutes proportions, peuvent être superposés par ordre de densité. Au fond d'un vase renfermant de l'eau distillée, introduisons à l'aide d'une pipette, une solution saline; les liquides ne se mélangent pas tout d'abord, mais cette séparation ne se maintient pas, le sel tend à se répandre dans la masse tout entière du liquide, à se *diffuser*. Le phénomène, dans le cas où le sel est coloré (bichromate de potasse par exemple) est facile à suivre ; dans tous les cas, l'analyse du liquide pris à des hauteurs différentes permettra de se rendre compte de la rapidité plus ou moins grande avec laquelle se fait cette diffusion.

Pour étudier la diffusion par *contact direct*, Graham[1] plaçait dans un vase cylindrique d'environ $0^m,152$ de hauteur sur $0^m,087$ de diamètre, 7 décilitres d'eau, puis à l'aide d'une pipette fine, il introduisait 1 décilitre du liquide à étudier. Le vase était abandonné à lui-même dans une chambre où la température était maintenue constante. Lorsqu'il voulait étudier la composition de la colonne liquide, Graham enlevait le liquide à partir du sommet au moyen d'un petit siphon, par couches de 50 centimètres cubes, soit $\frac{1}{16}$ du volume total. La colonne liquide se trouvait ainsi partagée en 16 couches et il suffisait d'évaporer chaque portion du liquide ainsi recueilli, pour déterminer sa composition.

Dans une expérience faite par Graham à 10°, les solutions soumises à l'expérience étant au dixième, pendant que le sel marin s'était élevé, au bout de quatorze jours, jusqu'au sommet de la colonne liquide, soit 111 millimètres, (et il aurait pu s'élever davantage encore si elle eût été plus haute) la limite supérieure de diffusion du sucre de canne semblait avoir atteint la première

[1] Recherches sur la diffusion des liquides. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XXIX, p. 197.

couche, la gomme n'avait atteint que la septième ; la diffusion du tanin était encore moindre[1].

Un mode d'expérimentation plus simple a été employé également par Graham; la dissolution saline remplissait de petites fioles de verre de 114 cent. cubes de capacité et 31^{mm},5 de diamètre à l'orifice. On couvrait cette fiole d'une plaque de verre et on la plaçait au fond d'un vase cylindrique, dans lequel on versait ensuite de l'eau distillée, de façon que l'orifice du flacon fut à 25^{mm} au-dessous de la surface du liquide. En enlevant avec précaution la plaque de verre, les deux liquides se trouvaient en contact, et on dosait, après des intervalles de temps déterminés, la substance diffusée.

En opérant à une même température et avec des solutions de même concentration, Graham a pu déterminer, en prenant comme terme de comparaison l'acide chlorhydrique, les *temps d'égale diffusion* de diverses substances :

Acide chlorhydrique	1
Chlorure de sodium	2,33
Sucre	7
Sulfate de magnésie	7
Albumine	40
Caramel	98

L'inverse de ces nombres est ce que l'on peut appeler la *diffusibilité.*

La diffusibilité d'une substance augmente d'ailleurs avec la température, mais les rapports de diffusibilité sont modifiés; à température constante, la diffusibilité d'un même sel paraît proportionnelle à la concentration de la dissolution. Il est remarquable de voir que les substances qui se diffusent avec le plus de rapidité sont cristallisables, celles qui se diffusent le plus lentement sont l'albumine, le caramel, les gommes c'est-à-dire des substances incristallisables. Graham a désigné les premières sous le nom de *cristalloïdes*, les autres sous le nom de *colloïdes.* On conçoit donc que l'on puisse séparer par diffusion deux substances si leurs diffusibilités diffèrent notablement, par exemple un cristalloïde d'un colloïde. C'est ce que Graham a établi nettement,

[1] Dans les expériences de Graham, la composition des diverses couches liquides change à chaque instant et le poids de sel qui, pendant un même intervalle de temps, à une même température, passe d'une couche à l'autre, est fonction du temps et de la concentration de ces deux couches. On définirait le *coefficient de diffusibilité*, à une température donnée, comme on définit les coefficients de *conductibilité calorifique* ou *électrique* (Voir Fick, *Pogg. Ann.*, LXIV, 1855) : ce serait le poids de sel qui, pendant l'unité de temps, traverserait une couche d'épaisseur égale à l'unité, séparant deux dissolutions de concentration invariable et dont la différence des degrés de concentration serait égale à l'unité. Il faudrait, pour déterminer ce coefficient, réaliser ce que l'on pourrait appeler l'*état permanent* du courant de diffusion, par analogie avec les phénomènes thermiques ou électriques ; mais les expériences sont difficiles à réaliser ; des expériences de Graham, qui représentent l'*état variable* du courant, faites avec des dissolutions d'une même substance diversement concentrées, on a pu cependant déduire ces coefficients de diffusibilité. Mais si, théoriquement, la détermination de ces nombres présente de l'intérêt, les résultats fournis par l'expérience directe, si complexes qu'ils soient, suffisent dans la pratique.

mais cette séparation devient plus facile à étudier en modifiant, comme il suit, la méthode.

La diffusion peut s'effectuer à travers une membrane poreuse. Si d'un côté de la membrane on a placé de l'eau pure, de l'autre une dissolution d'un *cristalloïde*, ou un mélange de deux dissolutions d'un *cristalloïde* et d'un *colloïde*, le cristalloïde traversera la membrane, tandis que le colloïde ne la traversera qu'avec une lenteur extrême, et ces deux corps se trouveront ainsi séparés. C'est à cette séparation de deux substances se diffusant inégalement vite à travers une membrane, que Graham a donné le nom de *dialyse*.

On place le liquide que l'on veut soumettre à la dialyse dans un vase large et plat dont le fond A est formé par une feuille de papier parchemin B[1] solidement fixée par une ligature (fig. 163). Ce vase plonge en partie dans de l'eau distillée ; on y verse le liquide à dialyser et l'épaisseur de la couche liquide ne doit pas dépasser 12 à 15 millimètres. On renouvelle fréquemment l'eau du vase

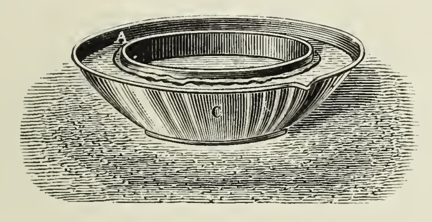


Fig. 163.

intérieur et des essais successifs permettent de s'assurer du moment où le cristalloïde a tout entier traversé la membrane.

Les hydrates des acides silicique, titannique, tungstique et les sesquioxydes d'alumine et de fer hydratés qui se présentent le plus souvent sous forme de précipités gélatineux, existent sous une modification soluble. Ce sont des colloïdes qui pourront être séparés par la dialyse des substances cristalisables ou des solutions acides en présence desquels on les aura préparés.

Nous avons vu, en étudiant l'acide silicique (608), qu'en versant dans l'acide chlorhydrique étendu une solution diluée de silicate de soude, on séparait par la dialyse l'acide silicique soluble du sel marin formé simultanément. La solution aqueuse parfaitement limpide se trouble peu à peu, formant une gelée transparente, légèrement opaline, d'un hydrate silicique, qui devient dès lors insoluble dans l'eau. L'addition d'une trace d'un carbonate alcalin détermine la coagulation immédiate.

On obtiendrait exactement de la même façon l'acide tungstique soluble ou colloïdal. La dissolution évaporée à sec laisse des écailles vitreuses, solubles dans l'eau et que l'on peut chauffer à 200° sans leur faire perdre leur solubilité.

[1] On prépare ce papier parchemin ou papier végétal en immergeant pendant quelques instants dans un mélange froid de deux volumes d'acide sulfurique concentré et d'un volume d'eau, une feuille de papier non colé ; on lave ensuite à grande eau et on sèche. Lorsque ce papier est humide, il peut être facilement appliqué sur le fond du dialyseur.

L'alumine soluble se prépare au moyen du chlorure basique d'aluminium. Le chlorure d'aluminium dissout l'alumine hydratée : si on soumet le liquide à la dialyse, le chlorure d'aluminium passe à travers la membrane et il reste sur le dialyseur une dissolution aqueuse d'alumine. Mais il arrive fréquemment que la liqueur se prend en gelée avant que tout l'acide chlorhydrique ait été éliminé; elle est d'ailleurs coagulée par des traces de la plupart des sels. Ainsi l'eau de puits la coagule et on ne peut la transvaser d'un vase dans l'autre à moins que les parois n'en aient été, par des lavages faits avec soin, débarrassés de toute trace de sel étranger. Les acides la précipitent, mais le précipité se redissout dans un excès d'acide. Les colloïdes (gomme, caramel), la précipitent également.

On ne peut donc obtenir que l'alumine coagulée quand on ajoute de l'ammoniaque à un sel d'alumine, puisque l'oxyde déplacé se trouve en présence d'une quantité toujours notable de chlorhydrate d'ammoniaque formé dans ll réaction même.

Cette remarque s'applique naturellement à tous les oxydes métalliques qu'on retire de leurs sels par l'action d'un alcali[1].

Le sesquioxyde de fer soluble se prépare en saturant une solution de perchlorure de fer, par du peroxyde de fer hydraté et soumettant à la dialyse. Le liquide d'un rouge foncé peut se coaguler spontanément. Il peut être concentré par l'ébullition jusqu'à une certaine limite à laquelle il se coagule. Il est coagulé à froid par une trace d'acide sulfurique, d'un alcali, d'un carbonate alcalin, d'un sulfate et en général d'un sel neutre, mais il ne l'est point par l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, ni l'acide acétique.

L'acide stannique peut être également obtenu à l'état soluble, en dissolvant du bioxyde d'étain précipité dans un excès de bichlorure. Lorsqu'on soumet à la dialyse, il reste sur le dialyseur une gelée transparente entièrement débarrassée de chlore qui, dissoute dans une dissolution très faible de potasse et dialysée de nouveau, fournit une solution d'acide stannique soluble ne renfermant pas de potasse.

La dialyse peut être appliquée à la séparation de l'acide arsénieux et des poisons cristallins en général dilués daus les liquides de l'organisme. Graham a étudié la séparation de l'acide arsénieux dissous dans des liquides colloïdaux très divers (albumine, gomme, ichthyocolle, lait, sang défibriné). Au bout de 24 heures, la quantité d'acide arsénieux qui avait traversé le dialyseur était

[1] Avant Graham, Walter Crum avait préparé une variété d'alumine soluble, en décomposant par la chaleur une solution étendue d'acétate d'alumine. Lorsqu'on maintient une dissolution d'acétate d'alumine à la température d'ébullition de l'eau en vase clos, pendant plusieurs jours, l'acide se volatilise, et il reste une dissolution d'alumine, que la dialyse permet d'obtenir libre d'excès d'acide acétique ou d'acétate. Cette solution est coagulée par des traces de sels étrangers, mais la gelée obtenue est insoluble dans un excès d'acide ce qui distingue cette alumine de celle qui a été obtenue par la dialyse des chlorures ; on la désigne sous le nom de *métalamine.*

Un peroxyde de fer soluble analogue à la métalumine a été obtenu depuis par Péan de Saint-Gilles par l'action prolongée de la chaleur sur l'acétate de sesquioxyde de fer. Mais ce sont là des méthodes particulières, applicables à un petit nombre de corps, tandis que la méthode de Graham est générale.

suffisante pour qu'il pût être nettement caractérisé. L'émétique, la strychnine peuvent être également séparés des liquides organiques qui masquent leurs réactions.

Dutrochet avait observé en 1826, antérieurement aux travaux de Graham, que deux liquides différents séparés par une membrane se diffusent l'un dans l'autre, formant ainsi deux courants de sens contraire, l'un de l'intérieur vers l'extérieur du vase (*exosmose*), l'autre de l'extérieur vers l'intérieur (*endosmose*).

En 1853, Dubrunfaut avait fait une importante application de l'*osmose* au traitement des mélasses; mais ce n'est qu'en 1864 que ce procédé prit une réelle importance pratique, par la construction d'un appareil (osmogène), où le papier parchemin de Graham fut employé. Lorsque dans les mélasses se sont concentrées des matières salines en trop fortes proportions, le sucre qu'elles renferment encore ne cristallise plus. Si l'on sépare les sels par la dialyse, les sels traversent le papier parchemin plus vite que le sucre, et les mélasses ainsi purifiées pourront, par concentration, fournir de nouvelles quantités de sucre. Mais ce qu'on doit à Graham, c'est l'extension et la généralisation de la méthode, ainsi que la découverte d'un grand nombre d'oxyde solubles.

NOTE II

Sur le passage des gaz à travers les corps poreux et les métaux.

En 1822, Dœbereiner, conservant de l'hydrogène dans des flacons renversés sur la cuve à eau, remarquait que le niveau de l'eau s'élevait dans l'un de ces vases. En examinant les parois, il remarqua qu'elles présentaient une fissure étroite par laquelle l'hydrogène s'était échappé. Lorsqu'il remplissait le flacon d'air atmosphérique, rien de pareil ne se produisait; enfin, s'il couvrait le flacon d'une cloche remplie d'hydrogène, aucune diminution de pression n'était constatée.

Graham, en 1832, donna l'explication du phénomène : tandis que l'hydrogène s'échappait du flacon, de l'air rentrait à l'intérieur mais avec une vitesse moindre. Les gaz traversent en effet inégalement vite les petites ouvertures ou les plaques poreuses, et si l'on appelle *vitesse de diffusion* le volume de gaz qui traverse pendant l'unité de temps, Graham trouva que *les vitesses de passage des gaz à travers des parois poreuses étaient en raison inverse des racines carrées des densités*.

Ainsi v et v' étant les vitesses de passage de deux gaz de densité d et d', on a

$$\frac{v}{v'} = \sqrt{\frac{d'}{d}}.$$

Si l'on prend comme unité la densité d'un des gaz, l'air, par exemple, et que l'on pose $v' = 1$, $d' = 1$, on aura

$$v = \sqrt{\frac{1}{d}}.$$

Ainsi, en étudiant le passage des gaz à travers une plaque de plâtre de $\frac{1}{5}$ de pouce d'épaisseur (1 pouce anglais $= 25^{mm},4$), Graham [1] obtint les nombres suivants qui vérifient la loi énoncée ci-dessus :

[1] *Philosophical Magazine*, 1834. II, p. 175-269 et 351.

	DENSITÉS.	$\sqrt{d}$	$\frac{1}{\sqrt{d}}$	VITESSE observée.
Air	1	1	1	1
Hydrogène.	0,06926	0,2632	3,7794	3,83
Oxyde de carbone.	0,9678	0,9838	1,0165	1,0149
Azote	0,9713	0,9856	1,0147	1,0143
Ethylène.	0,978	0,9889	1,0112	1,0191
Oxygène	1,1056	1,0515	0,9510	0,9487
Hydrogène sulfuré	1,1912	1,0914	0,9162	0,95
Protoxyde d'azote	1,527	1,2357	0,8092	0,82
Acide carbonique.	1,52901	1,2365	0,8087	0,812
Acide sulfureux	2,247	1,4991	0,6671	0,68

Nous avons énoncé cette loi de Graham en étudiant les propriétés endosmotiques de l'hydrogène (124) et nous avons décrit quelques expériences propres à mettre à évidence la rapidité avec laquelle ce gaz traverse les enveloppes poreuses. Cependant, Bunsen en étudiant le passage des gaz à travers des plaques de plâtre séché a trouvé que le rapport des vitesses de l'hydrogène et de l'oxygène, au lieu d'être égal à 4 comme l'exigerait la loi de Graham, était inférieur à ce nombre, soit 3,3 environ. La diffusion des gaz au travers des plaques poreuses est en effet un phénomène complexe et, pour l'étudier de plus près, Graham reprit l'étude du passage des gaz à travers les ouvertures pratiquées en minces parois, les tubes capillaires et les plaques poreuses.

I. *Écoulement des gaz à travers un orifice en mince paroi.*

Lorsque les gaz, maintenus à pression constante, s'écoulent dans le vide en traversant un orifice pratiqué en mince paroi, les vitesses d'écoulement son en raison inverse des racines carrées des densités, ou autrement les carrés des durées d'écoulement d'un même volume de deux gaz différents, sous la même pression, sont proportionnels aux densités des deux gaz. C'est ce qu'exprime la relation $\frac{d}{d'} = \frac{t^2}{t'^2}$ dans laquelle d et d' représentent les densités des deux gaz, t et t' les temps pendant lesquels s'écoulent, sous pression constante, volumes égaux de ces deux gaz.

Graham désigne sous le nom d'*effusion* ce passage des gaz dans le vide par un orifice étroit pratiqué en minces parois. La loi énoncée ci-dessus est applicable au cas où le gaz, à sa sortie de l'orifice, se diffuse dans un autre gaz, et elle est assez approchée pour qu'on puisse l'utiliser dans la détermination des densités des gaz dont on ne possède qu'un petit volume, ou dont on veut obtenir rapidement le poids spécifique.

On peut concevoir divers appareils propres à atteindre ce but ; nous n'indiquerons ici que celui qui a été employé par M. Bunsen dans ses recherches sur les *Méthodes gazométriques*. Son appareil (fig. 164-165) se compose d'une petite cloche de verre allongée dont le col, qui porte un robinet A, est fermé par une plaque de platine très mince *a* percée d'un trou extrêmement petit. On remplit la cloche de mercure, et, après avoir fermé le robinet supérieur, on y

introduit le gaz sur lequel on veut expérimenter. Un flotteur MN placé dans cette cloche repose sur la surface intérieure du mercure, et sa hauteur est telle que, si l'on enfonce la cloche dans le mercure jusqu'à un trait de repère α, l'extrémité supérieure du flotteur est au-dessous du niveau du mercure dans la cuve. En opérant sur une cuve à mercure ayant une des parois en verre, il est facile de viser avec une lunette le niveau du mercure et le trait de repère α. On ouvre le robinet de la cloche, le gaz intérieur pressé par le mercure s'écoule, et bientôt l'extrémité supérieure du flotteur arrive dans le champ de la lunette. On a marqué un trait de repère β, un peu au-dessous de l'extrémité supérieure, et on note, au moyen d'un chronomètre, l'instant où ce trait coïncide avec le niveau du mercure. Le flotteur continue de s'élever; au moment où un second trait γ apparaît, on s'apprête à arrêter le chronomètre, et l'on note l'instant précis où un dernier trait de repère δ marqué à la partie inférieure du flotteur, affleure avec le niveau extérieur. L'intervalle qui sépare les deux instants donne la durée de l'écoulement d'un volume déterminé, soumis, il est vrai, à des pressions variables, mais qui sont identiques pour les divers gaz dans toutes les expériences. On peut donc leur appliquer la loi ci-dessus.

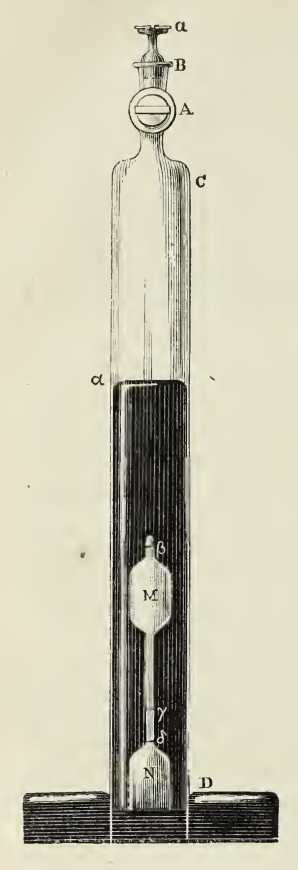


Fig. 164.

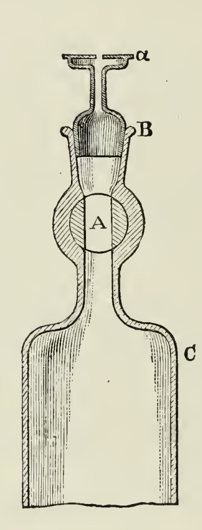


Fig. 165.

Voici le résultat de plusieurs expériences dans lesquelles M. Bunsen a comparé quelques gaz à l'air :

Hydrogène.	$t = 29{,}3$	$D = \frac{t^2}{t'^2} = 0{,}0770$
Air	$t' = 105{,}6$	
Oxygène.	$t' = 108{,}5$	$D = \frac{t^2}{t'^2} = 1{,}1140$
Air	$t' = 102{,}8$	
Acide carbonique.	$t' = 112{,}7$	$D = \frac{t^2}{t'^2} = 1{,}5291$
Air	$t' = 102{,}7$	

Ces nombres, comme on le voit, sont suffisamment approchés lorsqu'il s'agit d'applications techniques.

Écoulement des gaz par les tubes capillaires. — Ce n'est que dans le cas où la longueur des tubes dépasse 4000 fois leur diamètre, que Graham a pu constater un rapport invariable entre les vitesses d'écoulement de gaz placés dans des conditions identiques.

En prenant comme terme de comparaison l'oxygène, dont la vitesse est représentée par 1, Graham a déterminé les nombres suivants :

Oxygène	1
Chlore	1,5
Hydrogène	2,26
Hydrogène bicarboné	2,00
Ammoniaque	2,00
Cyanogène	2,00
Acide carbonique	1,376
Protocarbure d'hydrogène	1,815
Azote	1,100
Oxyde de carbone	1,100

Ces nombres sont bien différents des vitesses d'effusion, et ne présentent aucune relation avec les densités; ce sont, en employant les dénominations proposées par Graham, les *vitesses* de *transpiration.*

Diffusion au travers des plaques poreuses. — Lorsque, entre l'espace où se trouve un gaz et un espace vide d'air, une plaque poreuse se trouve interposée, le gaz s'échappe et lorsqu'on maintient constante la pression sous laquelle s'effectue le passage, on retrouve de nouveau la loi de la racine carrée des densités, telle qu'elle a été formulée en étudiant l'écoulement d'un gaz par un orifice pratiqué en mince paroi.

Les premières expériences de Graham que nous avons relatées plus haut ont été faites à l'aide d'un diffusiomètre très simple composé de la façon suivante : un tube de verre ayant un peu moins de $25^{mm},4$ de diamètre et environ 254^{mm}, de longueur, était fermé à l'une de ses extrémités par une plaque en plâtre d'environ $\frac{1}{3}$ de pouce anglais d'épaisseur (1 pouce $=$ $25^{mm},4$) et se trouvait ainsi transformé en une éprouvette à gaz.

Des plaques en plombagine comprimée, telle qu'elle sert à la fabrication des crayons, ont paru à Graham bien préférables au plâtre. On peut facilement leur donner une épaisseur de $\frac{1}{2}$ millimètre. On les fixe à l'aide d'un ciment résineux à l'une des extrémités d'un tube de verre qui sert de diffusiomètre. Pendant qu'on remplit le tube d'hydrogène, on empêche les effets de la porosité du graphite en couvrant les plaques momentanément avec une feuille de gutta-percha. En 40 ou 60 minutes l'hydrogène s'échappe du diffusiomètre, est remplacé par de l'air atmosphérique en quantité moindre, et le mercure s'élève dans le tube de plusieurs pouces. En enfonçant plus ou moins le tube pendant la durée d'une expérience, on maintient la pression constante. Pour étudier le passage du gaz dans le vide, on coiffe l'extrémité supérieure du tube d'une chambre en verre portant deux tubulures qui permettent de faire circuler à la face supérieure de la plaque de graphite un courant du gaz à expéri-

menter, maintenu à pression constante ; le tube ayant été rempli de mercure et retourné sur la cuve comme s'il s'agissait de construire un baromètre, le gaz pénètre dans la chambre barométrique, avec des vitesses inégales suivant les différents gaz. Les nombres suivants résument les expériences de Graham :

	TEMPS EMPLOYÉ POUR LA DIFFUSION.		
	Dans l'air sous la pression de 10 centim. de merc	Dans le vide.	Racine carrée de la densité.
Oxygène		1	1
Air atmosphérique	»	0,9501	0,9507
Acide carbonique	1,1886	1,1860	1,1760
Hydrogène	0,2472	0,2505	0,2502

Les temps employés pour le passage de volumes égaux des mêmes gaz par des tubes capillaires ne sont pas comparables aux nombres précédents. On aurait en effet :

Oxygène	1
Acide carbonique	0,720
Hydrogène	0,441

Il résulte des expériences de Graham que les diffusions dans un gaz ou dans le vide se font avec les mêmes vitesses relatives que l'écoulement par un orifice pratiqué en mince paroi. Cependant, suivant la nature de la plaque poreuse, les vitesses de passage peuvent devenir différentes de celles que l'on a constatées avec une plaque de graphite.

A travers une plaque de stuc, l'hydrogène se diffuse dans l'air un peu moins vite qu'à travers une plaque de graphite. La vitesse de passage de l'air étant prise comme unité, celle de l'hydrogène est 2,891, nombre intermédiaire entre celui de la *diffusion* 3,8 et de la *transpiration* 2,04.

A travers une plaque de biscuit de 2^{mm},2 d'épaisseur, on a

Air	1
Hydrogène	3,754

Bunsen, en expérimentant sur des plaques en plâtre séché de 0^{m},04 à 0^{m},05 d'épaisseur, a trouvé que le rapport des vitesses avec lesquelles l'hydrogène et l'oxygène ont traversé ces diaphragmes, au lieu d'être égal à 4, comme l'exige la loi de Graham, s'est trouvé dans plusieurs expériences égal à 3,3 environ.

Au travers de plaques de graphite de 0^{m},002 d'épaisseur, Bunsen a obtenu :

		Calculé.
H dans l'air	3,876	3,7994
H dans l'oxygène	4,124	4

avec une plaque de même substance de $0^m,001$,

H dans l'air	3,984	4,068	4,067

au lieu de 3,7994.

La vitesse d'écoulement d'un gaz à travers une plaque poreuse peut donc se rapprocher, dans certains cas, lorsque cette plaque présente des pores en très grand nombre, et c'est le cas du plâtre, de la vitesse de passage à travers les tubes capillaires. La vitesse de passage se trouve cependant considérablement diminuée, la résistance à l'écoulement dans un tube s'accroissant très vite à mesure que le diamètre de celui-ci diminue. Lorsque le diamètre devient suffisamment petit, l'écoulement peut devenir impossible, et malgré que la plaque présente une masse énorme de petites ouvertures, on conçoit qu'elle devienne imperméable au gaz. Les plaques, dans ce cas, se laissent traverser uniquement par voie de diffusion, c'est-à-dire que les molécules gazeuses animées dans tous les sens d'un mouvement de translation, sont projetées à travers les canaux capillaires de la substance et s'échappent au dehors. C'est ce phénomène que l'on constate avec le graphite, et les vitesses d'écoulement sont dans ce cas en rapport inverse de la racine carrée des densités. Mais le plus souvent, on observe la superposition des deux phénomènes, *diffusion* et *transpiration*, comme dans le cas du plâtre, du stuc et de la terre poreuse.

Les gaz traversant les plaques poreuses avec des vitesses différentes, on conçoit qu'on puisse appliquer la diffusion à la séparation des gaz mélangés (*atmolyse*). Graham se servait a cet effet d'un tube étroit en porcelaine non vernie (tuyau de pipe de 2 pieds de long) fixé par des bouchons dans un tube de verre plus court et plus large. Le gaz se dégageant très lentement à travers le tuyau central il faisait le vide dans l'espace annulaire, à l'aide d'une pompe de Sprengel.

Un mélange détonant de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène fournit par l'atmolyse un gaz ne renfermant plus que 9,5 pour 100 d'hydrogène et dans lequel on pouvait introduire une bougie sans provoquer d'explosion ; un mélange de 50 d'oxygène et de 50 d'hydrogène a donné un gaz ne renfermant plus que 5 pour 100 d'hydrogène.

H. Sainte-Claire Deville[1] a appelé le premier l'attention des chimistes sur les phénomènes d'endosmose présentés par les tubes de terre poreuse dont on se sert trop souvent dans les laboratoires. Pour montrer la facilité avec laquelle les gaz traversent les pores de ces tubes, il a fait une série d'expériences que nous résumons rapidement.

1° Un tube en terre est traversé par un courant rapide d'hydrogène qui va se dégager sur une cuve à eau par un long tube abducteur dont l'extrémité plonge dans ce liquide. Si l'on arrête brusquement le dégagement du gaz (en fermant le robinet de l'appareil à hydrogène), on voit l'eau monter rapidement dans le tube abducteur à $0^m,60$ ou $0^m,70$, au-dessus du niveau de la cuve, comme si l'hydrogène était aspiré dans l'intérieur du tube. L'eau redescend

[1] H. Sainte-Claire Deville. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences*, LII, 524 ; LIX, 103 ; LVIII, 328.

ensuite avec lenteur. Le premier effet est dû à la rapidité avec laquelle l'hydrogène se diffuse dans l'atmosphère extérieure au tube en traversant les parois de celui-ci. Le second tient à la rentrée plus lente de l'air extérieur dans l'intérieur du tube.

Si l'on remplace l'hydrogène par le gaz de l'éclairage, l'aspiration est beaucoup moindre ; avec l'acide carbonique elle est nulle.

2° Si l'on fait arriver de l'hydrogène dans l'intérieur du tube avec une certaine lenteur, on ne reçoit sur la cuve à eau que de l'air *pur*.

En portant le tube de terre à la température du rouge et en faisant passer un courant d'hydrogène, on ne recueille qu'un mélange d'acide carbonique et d'azote, ou plus généralement que le mélange des gaz de la combustion dont le tube est entouré. Il est remarquable de voir l'expérience réussir encore lorsqu'on soumet le gaz intérieur, l'hydrogène, à une pression de $0^{m},07$ à $0^{m},08$. On voit donc dans ces expériences l'hydrogène traverser le tube avec une rapidité surprenante, tandis que les gaz extérieurs sont attirés vers l'intérieur du tube, lors même qu'il contient du gaz à une pression notablement supérieure à celle de l'atmosphère, comme ils le seraient par le vide.

L'expérience suivante montre d'une manière saisissante la facilité avec laquelle se fait l'échange des gaz intérieur et extérieur lorsque l'un de ces gaz est l'hydrogène (*fig.* 57, page 129). On entoure un tube de terre d'un tube de verre plus large. On fait arriver de l'acide carbonique dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, et de l'hydrogène dans le tube de terre. Les gaz sortent par deux tubes abducteurs communiquant directement l'un avec l'espace annulaire, l'autre avec le tube poreux. On constate alors que celui qui communique avec l'espace annulaire laisse dégager un gaz inflammable ; l'autre laisse dégager principalement de l'acide carbonique ; les deux gaz ont changé presque instantanément d'enveloppe en traversant les pores du tube de terre.

Les expériences précédentes démontrent la nécessité de ne se servir que de tubes vernissés, dans les opérations de chimie à l'exclusion de tout tube poreux ; elles montrent aussi la supériorité des cornues de fonte sur les cornues de terre dans la préparation du gaz de l'éclairage, si l'on songe surtout que, dans la plupart des cas, il est nécessaire d'aspirer le gaz dans les cornues pour le faire passer dans les épurateurs chimiques, ce qui facilite encore l'introduction des gaz du foyer, pour peu que les cornues soient poreuses.

H. Sainte-Claire Deville et M. Troost[1] ont établi que les métaux eux-mêmes étaient poreux, du moins pour l'hydrogène, à une température suffisamment élevée. On prend un tube de platine très homogène et sans soudure. On l'introduit dans un autre tube de porcelaine plus large et moins long, et on l'y maintient au moyen de deux bouchons de liège qui ferment exactement l'espace annulaire. Cet espace est rempli de fragments de porcelaine, et on y fait circuler un courant d'hydrogène sec. Dans le tube en platine on fait passer un courant d'air parfaitement desséché, de telle façon que l'air et l'hydrogène circulent dans deux espaces séparés par une cloison de platine dont l'épaisseur est considérable (plus de $0^{m},01$). A la température ordinaire, l'air recueilli à la sortie du tube de platine possède la composition normale ; mais si on élève

[1] H. Sainte-Claire Deville et Troost. *Comptes Rendus*, LVII, 965 ; LXVI, 965.

graduellement la température des deux tubes en chauffant le système dans un bon fourneau, l'air perd peu à peu de son oxygène et, l'on voit de l'eau se condenser dans le tube de sortie du gaz. A la température de 1100° (environ), le tube de platine qui reçoit de l'air sec ne fournit plus que de l'azote et de la vapeur d'eau que l'on condense dans un tube desséchant. L'hydrogène qui sort de l'espace annulaire est toujours pur, mais il sort moins vite à mesure que la température s'élève. Enfin, si l'on ferme le robinet de l'appareil à hydrogène, il se fait un vide à peu près complet dans l'espace annulaire, l'hydrogène transvasant encore le tube de platine.

En remplacant l'air par de l'acide carbonique sec, on recueille, en même temps que ce dernier gaz, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau.

Ces expériences montrent la facilité avec laquelle l'hydrogène est aspiré dans

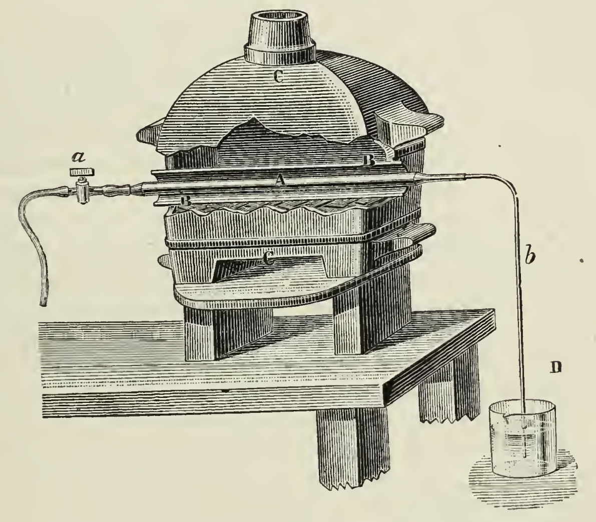


Fig. 166.

les pores des tubes de platine qui sont cependant imperméables pour l'azote, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone.

Il résulte des faits précédents, que la mesure des températures élevées, au moyen de pyromètres à air, à boule de platine, employés à cet usage par divers physiciens, ne peut donner que des résultats erronés, car l'hydrogène qui existe en quantité plus ou moins grande dans les gaz du foyer est sollicité par la porosité du métal à pénétrer dans l'intérieur de la boule du pyromètre, lors même que la pression intérieure est supérieure à la pression extérieure.

Le fer se comporte comme le platine à une haute température : Deville et M. Troost ont pris un tube en fer d'une épaisseur de 3 à 4 millimètres, aux extrémités duquel ils ont soudé à l'argent deux tubes en cuivre d'un plus petit diamètre. Le tube du fer (*fig.* 166), ayant été entouré d'un tube de por-

celaine, fut chauffé dans un fourneau où l'on pouvait alimenter la combustion avec le vent d'un soufflet. Un courant d'hydrogène circulait dans le tube et se dégageait par un long tube abducteur plongeant dans le mercure. L'appareil étant porté à une température élevée, on a arrêté le dégagement d'hydrogène et fermé à la lampe le tube qui l'amenait ; le mercure est alors remonté dans le tube vertical *b* jusqu'à une hauteur de $0^m,74$ peu différente de la hauteur barométrique. Les parois du fer font donc l'effet d'une pompe parfaite qui aspirerait l'hydrogène dans le tube pour le mettre au contact de l'atmosphère extérieure.

M. L. Cailletet[1] a démontré, de son côté, la perméabilité du fer pour l'hydrogène par l'expérience suivante. On prend un tube de fer aplati, dont les parois ont une épaisseur de 2 millimètres, on en soude les extrémités. Ce tube, chauffé dans un feu de charbon de bois, mais séparé du combustible par un tube de terre non vernissé, reprend sa forme primitive.

En ouvrant un de ces tubes, sous un liquide, on constate qu'il est rempli d'hydrogène. Pour mesurer la pression sous laquelle l'hydrogène se condense dans l'intérieur du tube en le gonflant, M. Cailletet a modifié son expérience de la manière suivante : on prend un large tube de fer aplati dont une extrémité est fermée, à l'autre extrémité on soude un tube de cuivre d'un petit diamètre, le tube de cuivre est placé dans un cylindre de terre non verni, chauffé au charbon de bois. On refroidit la soudure et le tube de cuivre. Pendant toute la durée de la chauffe, on voit qu'il sort du tube de cuivre un courant rapide d'*hydrogène pur*. En adaptant à l'extrémité du tube à dégagement un manomètre à air libre, on peut accumuler le gaz sous pression dans le tube de fer, qui gonfle et reprend sa forme primitive. On a constaté ainsi qu'un tube de fer dont les parois avaient 2 millimètres d'épaisseur, gonflait sous une pression de $0^m,34$ de mercure. En employant un autre tube de 24 millimètres d'épaisseur, le gonflement n'a plus lieu, et l'absorption de l'hydrogène cesse au rouge blanc sous une pression de $0^m,68$.

A 210°, l'hydrogène ne traverse pas une lame de fer de $\frac{1}{35}$ de millimètre d'épaisseur ; on peut donc considérer ce métal comme imperméable à froid sous une épaisseur quelconque.

Les expériences de M. Cailletet rendent compte d'un phénomène très fréquent, mais encore inexpliqué jusqu'ici, qui se produit souvent dans le travail des métaux; je veux parler des bulles qui se manifestent à la surface des métaux laminés ou frappés lorsqu'on les recuit, surtout à une température élevée. Les bulles proviennent évidemment de ce que le métal présentait des cavités ou souflures qui se sont aplaties pendant le travail. Si l'épaisseur de la paroi extérieure de ces cavités est suffisamment mince, l'hydrogène du foyer où l'on recuit le métal pénètre à travers cette paroi dans la cavité et la gonfle en produisant une bulle à la surface.

Séparation dialytique des gaz par les membranes colloïdales. — Les parois minces d'un ballon en caoutchouc rempli d'hydrogène laissent peu à peu passer ce gaz et le volume du ballon diminue. Mitchell, de Philadelphie, qui

[1] *Comptes Rendus*, LVIII, 329, 1057; LX, 344; LXVI, 847.

étudia en 1831 le passage des gaz à travers une membrane de caoutchouc, remarqua que les gaz les plus solubles dans l'eau et les plus liquéfiables étaient également les plus diffusibles.

Graham[1], pour étudier ce phénomène se servit d'un tube de 22 millimètres de diamètre et de 1 mètre de longueur ouvert à un bout et fermé à sa partie supérieure par une plaque de gypse recouverte d'une membrane de caoutchouc ; le gypse, à cause de sa porosité, n'a pas d'influence sur le phénomène. La plaque de caoutchouc est surmontée d'un tube de verre portant deux tubulures latérales qui permettent de faire circuler au-dessus de la plaque le gaz qu'il s'agit d'étudier. Le tube est primitivement rempli de mercure, en le retournant le mercure descend, le vide s'établit au-dessus du liquide et le gaz pénètre dans la chambre barométrique. Si on représente par 1 la vitesse de rentrée de l'azote, on a pour la vitesse de rentrée des autres gaz :

	Vitesse.
Azote	1
Oxyde de carbone	1,113
Air atmosphérique	1,149
Gaz des marais	2,148
Oxygène	2,556
Hydrogène	5,500
Acide carbonique	15,585

Il n'y a aucun rapport entre ces nombres et les coefficients de diffusion des gaz. Il semble que le gaz se dissolve dans le caoutchouc par une de ses faces pour se diffuser par l'autre.

De petits ballons de caoutchouc remplis d'hydrogène ou d'acide carbonique et placés dans l'air, devront donc diminuer de volume, l'air rentrant moins vite que ces gaz ne sortent. Au contraire, un ballon rempli d'azote et placé sous une cloche remplie d'hydrogène ou d'acide carbonique augmentera de volume.

L'oxygène et l'azote traversant avec des vitesses inégales une lame de caoutchouc, il est possible d'enrichir l'air en oxygène par diffusion à travers une membrane de cette substance. C'est ce qu'il est facile de vérifier à l'aide du diffusiomètre décrit ci-dessus. La plaque supérieure étant en contact avec l'atmosphère, Graham a recueilli au bout de 24 heures 3^{cc},48 d'un mélange gazeux renfermant 42,3 pour 100 d'oxygène. Le calcul fait en se servant des vitesses de passages citées plus haut donne un nombre très voisin : le gaz qui a traversé la membrane doit renfermer

Oxygène	40,46
Azote	59,54
	100,00

Cette séparation de l'oxygène et de l'azote peut être effectuée à l'aide d'un

[1] *Ann. de chimie et de physique* (4). XII, p. 497.

sac de caoutchouc vulcanisé, garni sur ses deux faces d'un tissu de coton. On fait le vide à l'intérieur à l'aide d'une pompe de Sprengel, après y avoir introduit préalablement de la sciure de bois ou du sable, afin d'empêcher les parois de s'aplatir par la pression atmosphérique. L'air qui pénètre à l'intérieur du sac est plus riche en oxygène que l'air extérieur : dans trois expériences successives faites par Graham, il renfermait 38 — 40,3 — 41,2 pour 100 d'oxygène.

Des ballons de caoutchouc non vulcanisé à parois minces (épaisseur $\frac{1}{5}$ de millimètre environ), remplis de sciure de bois et dans lesquels on fait le vide à l'aide de la pompe de Sprengel, laissent passer l'air plus rapidement que le tissu précédent. Dans une expérience de Graham où le volume de gaz qui traversait les parois était de $16^{cc},9$ par minute et par mètre carré, l'air renfermait 41,32 pour 100 d'oxygène.

On voit que l'air qui a été dialysé une seule fois par le caoutchouc renferme en moyenne 41,6 pour 100 d'oxygène et que l'air a perdu environ la moitié de l'azote.

NOTE III

Liquéfaction des gaz.

Nous avons vu, en étudiant les métalloïdes ou leurs composés qui se présentent à nous à l'état gazeux dans les circonstances ordinaires de température et de pression, qu'ils avaient tous été liquéfiés ou que tout au moins, dans des conditions déterminées, ils offraient des indices certains de liquéfaction ou même de solidification. Les travaux récents de MM. Cailletet et Pictet ont fait disparaître en effet la distinction autrefois établie entre les gaz non liquéfiables ou *permanents* et les gaz liquéfiables.

Avant de décrire les méthodes employées pour atteindre cet important résultat, nous rappellerons brièvement les procédés antérieurement employés. Ils sont au nombre de trois :

1° Compression du gaz,
2° Refroidissement,
3° Compression et refroidissement.

Liquéfaction par compression. — Van Marum étudiant la compressibilité du gaz ammoniac le vit passer à l'état liquide ; c'est le premier exemple de liquéfaction par compression.

En 1823[1], Faraday fit connaître un dispositif expérimental qui lui permit de liquéfier un grand nombre de gaz, dispositif que nous avons déjà décrit en étudiant les propriétés physiques de l'ammoniaque (197), du chlore (333), etc. Cette méthode consistait à décomposer par la chaleur dans une des branches d'un tube scellé en verre vert, disposé en forme de V renversé un corps solide qui, sous l'action de la chaleur, laisse dégager le gaz qu'il s'agit de liquéfier ; la seconde branche de ce tube, connu sous le nom de *tube de Faraday*, est refroidie par un mélange de glace et de sel, par de la glace, ou de l'eau froide, et lorsque la pression du gaz dans l'appareil devient supérieure à la tension

1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (2) XXII, 323.

qu'aurait le gaz liquéfié à la température de la branche refroidie, le changement d'état se produit.

C'est par ce même procédé que Thilorier, en 1834, liquéfia en grande quantité l'acide carbonique : nous avons décrit l'appareil de Thilorier modifié par MM. Donny et Mareska en étudiant l'acide carbonique (512).

La liquéfaction du protoxyde d'azote par compression directe a été obtenue par Natterer ; l'appareil modifié par M. Bianchi, qui permet de liquéfier de grandes quantités de protoxyde d'azote, a été décrit page 162. Le même appareil peut servir à liquéfier l'acide carbonique.

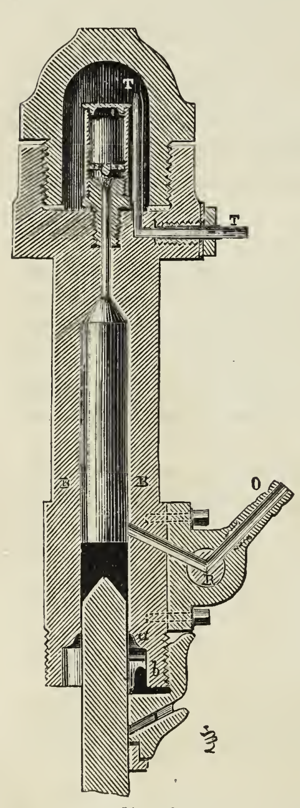


Fig. 167.

M. Cailletet a fait construire et décrit en 1882 une pompe qui permet de liquéfier, sans grande dépense de force, de notables quantités d'acide carbonique, de protoxyde d'azote ou d'éthylène.

Dans le cylindre B (*fig.* 167) se meut, d'un mouvement alternatif, un piston plongeur dont l'extrémité conique est recouverte de mercure: des cuirs emboutis *a* et *b*, ainsi que le mercure qui remplit l'espace libre entre le piston et le corps de pompe, s'opposent d'une façon absolue à la sortie des gaz comprimés et à la rentrée des gaz extérieurs, pendant l'aspiration de la pompe. Un robinet en acier R, qui remplace la soupape d'aspiration, est mis en mouvement par deux cames qui ouvrent et ferment au moment convenable le chemin que suit le gaz en arrivant par l'ouverture O.

Lorsque le gaz comprimé par la couche de mercure a acquis une tension suffisante, il soulève une soupape en ébonite S et, passant par le tube TT auquel est soudé un tube de cuivre flexible, s'accumule dans le récipient. Un second tube disposé comme le tube TT, et qui n'est pas représenté sur la figure, communique avec un manomètre.

Le mouvement est transmis, par un arbre coudé que porte le volant, à une bielle, dont l'extrémité inférieure met en mouvement un balancier doublement articulé. L'extrémité libre de ce balancier actionne le piston plongeur.

On comprime à chaque révolution du volant environ $\frac{1}{3}$ de litre de gaz, et l'on peut facilement obtenir en une heure 400 à 500 litres de liquide, acide carbonique ou protoxyde d'azote.

On peut facilement liquéfier un grand nombre de gaz par compression, sans qu'il soit nécessaire d'atteindre des pressions bien élevées, comme le montre le tableau suivant, qui donne les pressions en atmosphères à 0° et à 10° ou 15° des principaux gaz liquéfiés.

	à 0°.	à 10°.	à 15°.
	—	—	—
Acide sulfureux	1,53	»	»
Cyanogène.	2,7	3,8	»
Acide iodhydrique	3,97	»	»
Ammoniaque.	4,20	6,02	»
Chlore.	8,95	»	»
Hydrogène sulfuré	15,00	»	»
Acide chlorhydrique	26,20	»	»
Protoxyde d'azote.	36,00	49,7	»
Acide carbonique.	35,4	»	52,2
Ethylène.	»	62	»
Acétylène	»	63	»

La liquéfaction par compression des gaz qui n'attaquent pas le mercure et l'étude des circonstance qui accompagnent le changement d'état peuvent être

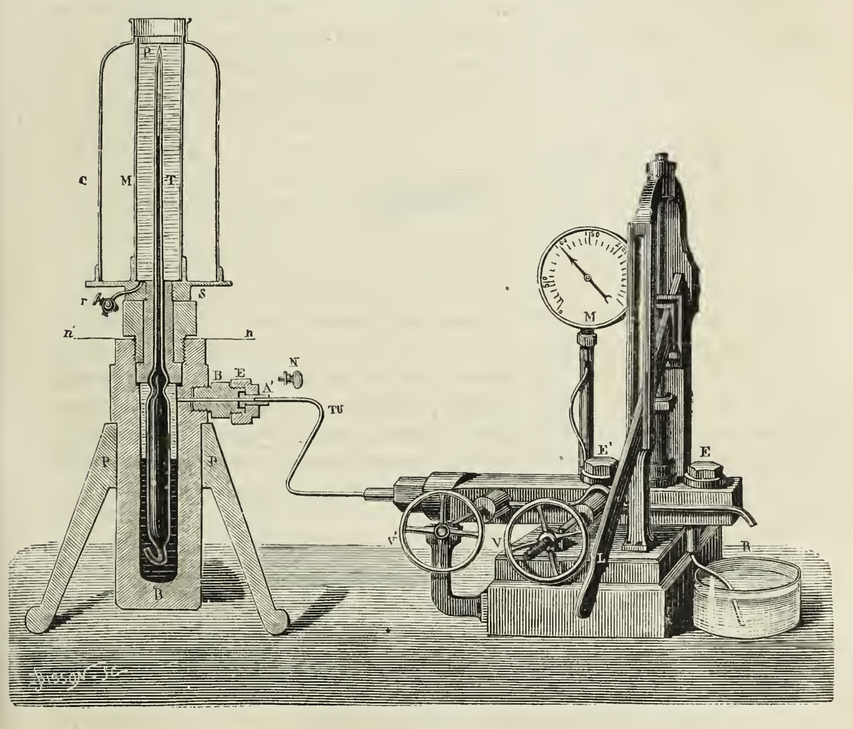


Fig. 168.

faites commodément à l'aide d'un appareil imaginé par M. Cailletet (*fig.* 168); cet appareil est si simple et d'un maniement si commode qu'il est devenu rapidement un instrument de recherche et de démonstration.

Le gaz est comprimé dans un tube étroit en verre à parois épaisses et résis-

tantes surmontant un réservoir de plus grand diamètre. Le tube T est fixé par de la glue marine dans une garniture en bronze A (fig. 169). Le tube, rempli de gaz, est plongé par sa partie inférieure dans du mercure contenu dans un cylindre en acier très résistant et maintenu solidement par un écrou. A l'aide d'une pompe de compression on refoule de l'eau à la surface du mercure, le mercure monte dans le réservoir, dans le tube étroit, comprime le gaz et l'on peut atteindre ainsi sans danger des pressions de 300 atmosphères. Un manomètre métallique M fixé à la pompe de compression permet de fixer la pression à laquelle la liquéfaction a lieu à la température de l'expérience. On peut faire varier cette température en enveloppant le tube T d'un manchon cylindrique en verre, dans lequel on mettra soit un liquide bouillant à température basse (chlorure de méthyle, protoxyde d'azote, éthylène liquifié), soit de l'eau glacée, soit enfin de l'eau à des températures croissantes s'il s'agit de déterminer la température critique ou la courbe des tensions maxima du liquide. Une cloche en verre enveloppe le manchon; elle met l'opérateur à l'abri des éclats du tube si un accident survenait, elle permet en outre, si on y place des matières desséchantes, d'éviter tout dépôt de rosée ou de givre sur les parois du manchon lorsqu'il contient des liquides plus froids que l'air ambiant.

Pour remplir le tube T, on y fait passer, l'extrémité P étant ouverte, un cou-

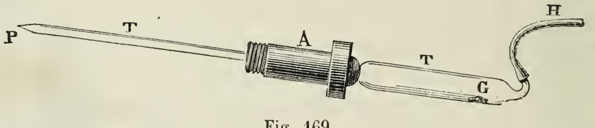


Fig. 169.

rant du gaz qu'il s'agit d'étudier. Le courant gazeux arrive par un caoutchouc H fixé à la partie recourbée du tube (*fig.* 169), chasse l'air et lorsqu'on s'est assuré, en recueillant le gaz qui sort par l'extrémité opposée, que le gaz est parfaitement pur, on ferme à la lampe l'extrémité P et l'on interrompt l'arrivée du gaz. On avait préalablement introduit dans le réservoir une gouttelette de mercure G; en redressant le tube, l'extrémité inférieure se trouve bouchée et l'on peut alors transporter le tube et l'immerger verticalement dans le mercure contenu dans le bloc d'acier.

2° *Liquéfaction par refroidissement.* — Nous avons vu (270) qu'on obtient l'acide sulfureux liquide en faisant arriver le gaz dans un tube refroidi par un mélange de glace et de sel, la tension de l'acide sulfureux liquide est en effet de 760^{mm}, à — 10°.

L'évaporation rapide de l'éther permet d'abaisser la température à — 34° et de liquéfier par conséquent l'acide sulfureux (— 10°), le cyanogène (— 21°); par l'évaporation rapide de l'acide sulfureux liquéfié on atteint facilement la température de — 50° environ, ce qui permet de liquéfier l'ammoniaque (— 38°, 5), enfin en vaporisant l'ammoniaque dans le vide en présence d'acide sulfurique on obtient un froid de — 87°, suffisant pour liquéfier l'acide carbonique (— 78°, 2), à la pression atmosphérique.

Sous une pression peu élevée (3 ou 4^{atm}), MM. Loir et Drion, ont liquéfié et solidifié l'acide carbonique, en utilisant le froid produit par l'évaporation dans

le vide de l'ammoniaque liquide. Le froid produit par l'évaporation rapide d'un gaz liquéfié est fréquemment utilisé pour faciliter la liquéfaction d'autres gaz ; nous en verrons quelques exemples ultérieurement. Mais il est un liquide, le chlorure de méthyle, que l'on trouve maintenant en abondance dans le commerce, depuis les travaux de M. Vincent, et qui permet, par son évaporation à l'air libre, ou dans un courant d'air, d'obtenir rapidement un abaissement de température. Ce liquide bout à — 23°, sous la pression atmosphérique ; la température s'abaisse à — 50° lorsqu'on y fait passer un courant d'air. Le chlorure de méthyle se conserve facilement dans des bouteilles en vert fort ou dans des bouteilles en cuivre fermées par des bouchons à vis.

Le tableau suivant donne les points d'ébullition sous la pression atmosphérique de quelques gaz liquéfiés :

Acide sulfureux	— 10°
Cyanogène	— 21°
Ammoniaque	— 38°,5
Acide carbonique	— 78°,2
Protoxyde d'azote	— 88°
Ethylène	— 102°

3° *Compression et abaissement de température.* — En combinant et le refroidissement du gaz et sa compression, on devait s'attendre à élever de beaucoup le nombre des gaz liquéfiables. Dans une seconde série d'expériences, faites en 1845, Faraday[1] opéra de la façon suivante : le gaz était comprimé, à l'aide d'une pompe, dans des tubes en verre vert de 4 à 6 millimètres de diamètre et de 0mm,7 à 0mm,9 d'épaisseur, refroidis par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, mélange qui, évaporé rapidement dans le vide, permet d'abaisser la température à — 110° environ. Faraday liquéfia ainsi le gaz oléfiant, le fluorure de silicium, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié et solidifia les acides iodhydrique et bromhydrique, l'hydrogène sulfuré, l'acide hypochloreux, le protoxyde d'azote, l'ammoniaque, le cyanogène, l'acide sulfureux.

En résumé, les méthodes précédemment indiquées avaient permis à Faraday de liquéfier et de solidifier les gaz :

Acide bromhydrique,
— iodhydrique,
— sulfhydrique,
— sulfureux,
— carbonique,
Protoxyde d'azote,
Ammoniaque,
Cyanogène.

Faraday avait liquéfié mais non solidifié les gaz.

Chlore,
Acide chlorhydrique,
— fluorhydrique,

[1] *Philosoph. Trans.* 1845, p. 155 et *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XV, p. 257.

Fluorure de silicium,
Hydrogène phosphoré,
Hydrogène arsénié,
Ethylène.

Mais jusqu'en 1877, toutes les tentatives faites pour liquéfier les gaz dont les noms suivent étaient demeurées infructueuses.

Hydrogène,	Bioxyde d'azote,
Oxygène,	Oxyde de carbone,
Azote,	Formène.

Natterer avait pu les soumettre à une pression de 2000 atmosphères sans les amener à l'état liquide ; Faraday en les refroidissant à — 110° n'avait pu obtenir leur liquéfaction pour

L'azote et le bioxyde d'azote à	50$^{atm.}$
L'oxyde de carbone	40
L'oxygène.	58 ,5
L'hydrogène	27

En 1861, Andrews en comprimant ces mêmes gaz, dans des tubes de verre, refroidis par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, ne parvint pas à les liquéfier, malgré qu'ils eussent été réduits au $\frac{1}{500}$ de leur volume.

L'abaissement de température d'un gaz difficilement liquéfiable n'était considéré jusqu'à ces dernières années que comme un adjuvant à la compression. Les expériences d'Andrews ont mis en évidence ce fait capital, de la nécessité, pour liquéfier un gaz par compression, d'abaisser sa température au-dessous d'une température limite, le *point critique* ou *la température critique*.

Température critique. — Andrews[1] fit la remarque suivante : « En liquéfiant en partie de l'acide carbonique par la pression seule, et en élevant doucement la température jusqu'à 88° F (31°C), la surface de démarcation entre le liquide et le gaz s'effaçait peu à peu, perdait sa courbure et enfin disparaissait. L'intérieur du tube se trouvait alors rempli d'un fluide homogène, lequel, lorsque la pression était brusquement diminuée, ou que la température s'abaissait un peu, présentait le phénomène de stries mouvantes ou ondoyantes qui traversaient toute la masse. A des températures au-dessus de 88° F on n'a pu produire aucune liquéfaction apparente de l'acide carbonique, ou sa séparation en deux formes distinctes de la matière, même avec une pression de 300 à 400^{atm}. Le protoxyde d'azote donnait des résultats analogues. »

Dès 1822, Cagniard de Latour[2] avait remarqué, en chauffant en vase clos, à des températures bien supérieures à leur température normale, des liquides

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), XXI, p. 208.
[2] *Ann. de Chim. et de Phys.* (2) XXI, 127, 178; XXII, 410.

volatils tels que l'éther ou le sulfure de carbone, qu'il arrivait un moment où la couche liquide disparaissait entièrement et il devenait impossible de distinguer le liquide de sa vapeur. L'éther disparaissait à 190° sous la pression de 37^{atm}, 5 et le volume de la vapeur était au volume du liquide dans le rapport de 20 à 7 ; le sulfure de carbone disparaissait à 262° à 70^{atm}, et le rapport du volume de la vapeur au volume du liquide était de 20 à 8; l'alcool à 248° sous la pression de 119^{atm} et la vapeur n'occupait qu'un volume triple de celui du liquide, enfin l'eau, à la température de fusion du zinc, occupait à l'état de vapeur 4 fois le volume du liquide.

Drion [1], en 1859, constatait les mêmes faits sur l'acide sulfureux liquide et l'éther éthylchlorhydrique.

Le fait signalé par Cagniard de Latour peut être vérifié facilement sur l'acide carbonique liquide. On trouve dans le commerce des tubes étroits en verre, dits tubes de Natterer, renfermant de l'acide carbonique liquide. En chauffant le liquide avec la main, on le voit se dilater tout d'abord, puis la surface de séparation du liquide et de la vapeur devient indécise, disparaît, et il semble que le tube soit entièrement rempli de gaz carbonique. Inversement, si la température s'abaisse, on voit se former à la partie supérieure des stries ondoyantes, puis le liquide apparaît brusquement et le ménisque devient visible.

Les expériences d'Andrews, faites en 1863, avaient établi qu'au-dessus de 88° F (31° centigrades) on ne pouvait, en le comprimant, amener l'acide carbonique à l'état liquide. Cette température de 31° est la *température* ou le *point critique* de l'acide carbonique; des expériences plus précises l'ont fixé à 30°,92.

Il devenait intéressant dès lors d'étudier la compressibilité de l'acide carbonique au-dessous et au-dessus de cette température, c'est ce que fit Andrews; il comprimait le gaz dans un tube formé d'une partie capillaire de 1^{mm},25 de diamètre, et d'un tube plus large (2^{mm},5). Après avoir fait passer le gaz dans ce tube pendant un certain temps, de façon à chasser l'air et à le remplir de gaz pur, il fermait à la lampe l'extrémité du tube capillaire et introduisait dans le tube plus large un indice de mercure qui formait un obturateur mobile. Le tube était fixé par une monture en laiton dans un tube en cuivre tiré à froid rempli d'eau; une vis d'acier qui traversait l'autre extrémité du tube de cuivre permettait d'exercer la compression. La partie capillaire du tube qui, seule, émergeait de l'appareil pouvait être portée à diverses températures dans un bain d'eau. Deux tubes identiques, l'un plein d'air, l'autre d'acide carbonique, placés côte à côte et maintenus à la même température, étaient observés simultanément; les volumes occupés par l'air servaient à évaluer les pressions.

A la température de 13°,1 la liquéfaction commençait sous la pression de 48^{atm},9; elle a lieu à 21°,5 sous la pression de 61^{atm} environ. Mais à 31°,1, température un peu supérieure à la température critique, la liquéfaction ne peut être observée, le volume qui avait diminué régulièrement jusqu'à 73^{atm} environ, subit une variation de peu d'étendue, et à 48°,1 la courbe des volumes (*fig.* 170) présente la même forme régulière que celle de l'air atmosphérique. Cependant la compression est encore supérieure à celle qui eût été observée si le gaz avait obéi à la loi de Mariotte.

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) LVI, 221.

Mais ces propriétés signalées, pour l'acide carbonique, appartiennent également au protoxyde d'azote, à l'ammoniaque, etc., à tous les corps en un mot que nous pouvons obtenir à l'état liquide et à l'état gazeux. Si au-dessous de la température critique la distinction entre l'état gazeux et l'état liquide est facile à faire, il n'en est plus de même aux températures supérieures; il y a passage continu de l'un à l'autre état, et au voisinage du point critique on ne peut dire si on a affaire à un gaz ou à un liquide.

La distinction que l'on fait habituellement entre un gaz et une vapeur est purement arbitraire; l'éther à l'état gazeux est une vapeur, l'acide sulfureux au même état s'appelle un gaz, l'un bout à + 35°, l'autre à — 10°. S'il paraît nécessaire cependant de conserver cette distinction entre les vapeurs et les gaz, le point critique peut servir à l'établir. Un grand nombre de propriétés des vapeurs dépendent en effet de la présence du liquide en contact avec le

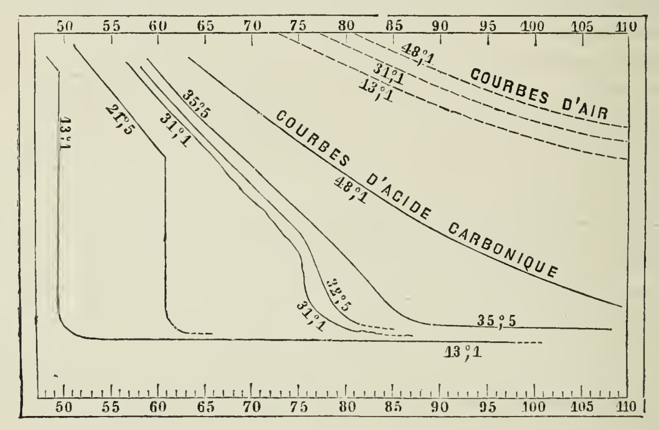


Fig. 170.

fluide aériforme, ce qui ne peut arriver qu'au-dessous de la température critique. Nous pourrons dire, avec Andrews, qu'un fluide aériforme est un gaz au-dessus du point critique, une vapeur au-dessous. Par compression seule, une vapeur peut passer à l'état liquide ; un gaz ne peut être liquéfié par compression seule de manière à devenir un liquide visible, se distinguant du gaz par une surface de séparation. Ainsi, l'acide carbonique sera une vapeur au-dessous de 30°,92, un gaz au-dessus de cette température ; l'éther une vapeur au-dessous de 200°, un gaz au-dessus.

Les expériences d'Andrews peuvent être facilement répétées avec l'appareil Cailletet. Il suffit pour cela de faire varier la température de l'eau du manchon qui enveloppe le tube capillaire.

MM. Cailletet et Hautefeuille, en colorant le liquide, l'acide carbonique par exemple, ont pu saisir assez nettement le passage de l'état liquide à l'état gazeux, au voisinage du point critique. Il suffit d'introduire dans l'éprouvette de l'appareil Cailletet quelques gouttes d'huile bleue de galbanum, le mercure en-

entraîne dans le tube capillaire une quantité suffisante pour colorer en bleu l'acide carbonique liquide. Lorsqu'on élève la température au voisinage du point critique, on voit se déposer sur les parois et à la surface du mercure des gouttelettes huileuses de la matière colorante, tandis que les stries ondulatoires signalées par Andrews s'élèvent vers le sommet du tube capillaire colorées en bleu pâle; ces stries sont donc formées par des traînées d'acide liquéfié.

Compression des mélanges gazeux. — La liquéfaction de l'acide carbonique est retardée par la présence de l'air; on peut comprimer à 0° jusqu'au delà de 400 atm., un mélange de 1 volume d'air et de 1 volume d'acide carbonique sans obtenir de liquéfaction apparente. Mais en présence d'un volume d'air moindre, l'acide carbonique se liquéfie, et les particularités qui accompagnent cette liquéfaction, bien qu'on n'en puisse fournir jusqu'ici d'explication satisfaisante, sont intéressantes à noter.

Un mélange de 5 vol. d'acide carbonique et de 1 vol. d'air se liquéfie facilement dans l'appareil Cailletet. Vers 200 atm., le ménisque, concave jusque là, devient plan, perd sa netteté et l'on ne peut distinguer le gaz du liquide. Si on diminue lentement la pression, le liquide reparaît subitement, et à une température donnée, on voit le ménisque se reformer dès que la pression a atteint une valeur déterminée d'autant plus basse que la température est plus élevée. Ainsi le liquide peut être distingué du gaz

à 132 atm.	à la température de	. . . .	+ 5°,5
124	» »	. . . .	10°
120	» »	. . . .	13°
115	» »	. . . .	18°
110	» »	. . . .	19°

enfin à 21° le gaz carbonique comprimé au-dessus de 350 atm. ne se liquéfie plus.

On pourrait expliquer ce phénomène observé et étudié par M. Cailletet, en admettant que l'indice de réfraction du gaz allant en croissant rapidement avec la pression est devenu, au moment où le ménisque disparaît, égal à celui du liquide. Mais en élevant la température, on devrait voir reparaître la surface terminale du liquide; l'expérience tentée jusqu'à 450 atm. n'a donné que des résultats négatifs.

En colorant l'acide carbonique liquide avec l'huile bleue de galbanum, MM. Hautefeuille et Cailletet ont constaté que, au moment où la surface terminale du liquide disparaissait par *élévation* de la pression, le phénomène était identique à celui que l'on a observé au voisinage du *point critique :* il semble qu'il n'y ait plus de liquide car l'huile, abandonnée par son dissolvant, vient former un enduit visqueux à la surface du mercure en même temps que se produisent les stries caractéristiques de la température critique, et qui se manifestent sous la forme d'une onde qui part du liquide et monte jusqu'au sommet du tube, en chassant devant elle un anneau coloré en bleu pâle. La similitude est donc complète entre les phénomènes qui accompagnent la disparition du ménisque lorsque, à pression constante, on *élève la température* du gaz liquéfié, ou lorsque, à température constante, on *augmente la pression* du même liquide en présence d'une atmosphère riche en un gaz non liquéfiable.

Expériences de M. Cailletet. — Il ressort nettement des expériences d'Andrews que, si Faraday et tant d'autres n'ont pu obtenir la liquéfaction de l'hydrogène, de l'azote, etc., cela tenait, comme ces expérimentateurs en avaient fait la remarque bien avant qu'Andrews n'eût précisé le fait sur l'acide carbonique, que, dans certaines conditions de température, la compression seule est impuissante à liquéfier les gaz. C'est en tenant compte de cette nécessité capitale, de refroidir suffisamment un gaz pour le liquéfier, que MM. Cailletet et Pictet ont pu, en 1877, observer le changement d'état des gaz réputés permanents.

Nous avons fait connaître, en faisant l'étude des métalloïdes, les résultats obtenus par M. Cailletet : il est intéressant toutefois de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les circonstances diverses qui ont accompagné la liquéfaction des gaz permanents [1].

L'acétylène est le premier gaz qui ait été liquéfié (novembre 1877), à la température de + 18° et sous la pression de 83 atmosphères (535).

Quelques jours aprés, le bioxyde d'azote était obtenu à l'état liquide, à — 11° sous la pression de 104 atmosphères ; à 8° sous la pression de 270 atmosphères ce corps conservait l'état gazeux. Le point critique était donc compris entre + 8° et — 11° (168).

L'oxygène, l'hydrogène, l'azote et l'oxyde de carbone n'ont pas été obtenus par M. Cailletet, à l'état d'un liquide séparé du gaz qui le surmonte par un ménisque, mais les phénomènes qui accompagnent leur compression et leur détente brusque ne laissent aucun doute sur leur changement d'état. On sait que, lorsque l'on détend brusquement un gaz comprimé, il se produit un abaissement de température qui peut, d'après le calcul, atteindre 2000°. Si, dans l'appareil de M. Cailletet, on a comprimé un gaz tel que l'acide carbonique ou e protoxyde d'azote a une pression telle que le liquide n'apparaisse pas encore, et si l'on opère une détente brusque, on voit se former, suivant l'axe du tube capillaire, un brouillard trés ténu qui disparaît rapidement. Ce brouillard ne peut être attribué qu'à la formation de gouttelettes liquides ou peut-être solides. C'est ce même phénomène que M. Cailletet put observer en comprimant à — 25° et sous la pression de 300 atmosphères l'oxygène et l'oxyde de carbone et en détendant brusquement. Le changement d'état physique de ces deux gaz n'était donc pas douteux. Dans des recherches ultérieures, l'oxygène comprimé à — 103° (évaporation de l'étylène liquéfié) n'a pu être obtenu à l'état de liquide statique. L'hydrogène, l'azote et l'air ont présenté des phénomènes analogues.

Ces travaux viennent d'être complétés par MM. Wroblewski et Olszewski [2] qui ont réussi à obtenir l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone à l'état de liquidei statique.

Les expériences de M. Cailletet, que nous venons de rapporter, ont établi que la température critique de l'oxygène est inférieure à la température d'ébullition de l'éthyléne sous la pression de l'atmosphère. D'après les déterminations

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.* (5ᵉ, XV, 132.
[2] *Comptes Rendus*, XCVI. Avril 1883.

précises de ces savants, cette température, mesurée au thermomètre à hydrogène, est de —102° à —103°.

Mais l'évaporation, dans le vide, de l'éthylène liquéfié fournit un abaissement de température plus considérable encore : la température minima obtenue par MM. Wroblewski et Olszewski a été de — 136°[1]. Dans ces conditions, à des pressions relativement peu élevées, ils ont obtenu l'oxygène liquide, incolore et transparent comme l'acide carbonique, très mobile, terminé par un ménisque très net. Les nombres suivants ont été observés :

	Pressions sous lesquelles la liquéfaction se produit.
— 131°,6	26^{atm},5
— 133°,4	24 ,8
— 135°,8	22 ,5

L'azote, à —136° et sous la pression de 150 atmosphères, n'a pu être obtenu liquide[2], mais en détendant le gaz brusquement, MM. Wroblewski et Olszewski, ont observé dans le tube une ébullition tumultueuse comparable à celle de l'acide carbonique liquide dans un tube de Natterer, lorsqu'on plonge ce tube dans de l'eau chauffée à une température un peu supérieure au point critique. Si on détend lentement mais si, en diminuant la pression, on ne dépasse pas 50 atmosphères, l'azote se liquéfie. Le liquide présente un ménisque bien distinct et s'évapore très vite.

L'oxyde de carbone se liquéfie dans les mêmes conditions que l'azote.

Expériences de M. R. Pictet[3]. — Au moment où M. Cailletet publiait les résultats de ses premières expériences sur la compression des gaz permanents et montrait qu'en les refroidissant par détente on obtenait leur changement d'état M. R. Pictet liquéfiait, à Genève, l'oxygène et l'hydrogène par des procédés tout différents.

L'appareil employé par M. Pictet était formé d'une cornue de fer forgé susceptible de résister à une pression de 500 atmosphères, reliée à un tube incliné en fer de 5 mètres de long et de 14 millimètres de diamètre; ce tube était fermé à son extrémité libre par un bouchon à vis et portait un manomètre. L'oxygène était obtenu en décomposant, dans la cornue, le chlorate de potasse par la chaleur. Quant au tube en fer il était maintenu pendant toute la durée de l'expérience à une température de 140° obtenue par les procédés suivants : A l'aide de deux pompes aspirantes et foulantes accouplées de façon que l'aspiration de l'une corresponde à la compression de l'autre, on obtenait l'évaporation rapide de l'acide sulfureux liquide dans le vide et sa condensation. L'acide

[1] Le froid produit par l'évaporation dans le vide de l'éthylène liquéfié a permis de solidifier le sulfure de carbone et l'alcool.

Le sulfure de carbone se congèle à — 116° et fond vers — 110°.

L'alcool devient visqueux comme de l'huile à — 129° et se solidifie en un liquide blanc à — 135°,5.

[2] *Comptes Rendus*, XCVI, p. 1125. 23 avril 1883.

[3] *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), XIII, 145.

sulfureux liquide maintenu ainsi à — 65° circulait autour d'un tube dans lequel on liquéfiait de l'acide carbonique sous une pression de 4 à 6 atmosphères. Cet acide carbonique circulait autour du tube en fer de l'appareil à oxygène, et l'évaporation rapide de ce liquide abaissait sa température à — 140°. Le gaz carbonique aspiré par une pompe était refoulé par une pompe accouplée et liquéfié de nouveau, ce qui permettait d'obtenir une circulation continue d'acide carbonique.

On introduisait dans la chaudière 700 grammes de chlorate de potasse et 250 grammes de chlorure de potassium fondus ensemble. Dans une expérience, la décomposition terminée, la pression dépassait 500 atmosphères, mais elle diminua bientôt pour s'arrêter à 320 atmosphères. Le robinet à vis étant ouvert, on vit s'échapper un jet liquide. L'oxygène avait-il été liquéfié dans l'appareil ou le changement d'état a-t-il été obtenu par le refroidissement énorme dû à la détente comme dans les expériences de M. Cailletet? c'est ce qu'il est difficile de décider.

Le même appareil a servi à liquéfier l'hydrogène. Ce gaz était obtenu en décomposant par la chaleur, dans la cornue en fer forgé, un mélange de formiate de potasse et de potasse caustique. L'abaissement de température de la longue branche de l'appareil était produit par l'évaporation rapide du protoxyde d'azote liquéfié, en employant cette même disposition expérimentale que nous avons décrite précédemment pour l'acide carbonique. La pression s'étant établie à 650 atmosphères et la température étant de — 140° environ, le robinet fut ouvert : il en sortit un jet bleu d'acier et opaque sur une étendue de 12 centimètres. Au même moment on entendit sur le sol un crépitement semblable au bruit que fait de la grenaille qui tombe à terre. M. Pictet admet que l'hydrogène, liquéfié dans l'appareil, a été solidifié grâce au froid produit par la détente, tant à l'extérieur qu'à l'intérieur du tube. Presque aussitôt, en effet, le jet devint intermittent et l'on sentit des secousses dans le robinet, à chaque sortie, comme s'il eût été obstrué par un dépôt solide.

Densité de l'oxygène liquéfié. — M. R. Pictet avait, par des mesures approchées, fixé la densité de l'oxygène, liquéfié à — 140° et sous la pression de 500 atmosphères, à 0,84. M. Wroblewski (*Comptes Rendus*, juillet 1885) a trouvé que cette densité devait être comprise entre 0,89 et 0,90, c'est-à-dire très voisine de 0,895.

En liquéfiant des mélanges d'acide carbonique et d'oxygène, MM. Cailletet et Hautefeuille avaient obtenu des liquides mixtes dont ils déduisaient la densité du volume occupé par le liquide et du poids des gaz liquéfiés. Connaissant d'autre part la densité de l'acide carbonique liquide à la température de l'expérience, et admettant que le mélange des deux liquides n'était accompagné d'aucune contraction, ils ont calculé, pour la densité de l'oxygène liquéfié, un nombre très voisin des précédents.

M. Dumas avait prévu, bien avant qu'on fût parvenu à liquéfier l'oxygène, que la densité du liquide devait être voisine de l'unité : le volume atomique devait être 16, comme pour le soufre, si, comme cela se trouve vérifié pour les autres métalloïdes, le volume atomique est constant dans une même famille.

NOTE IV

Densités des vapeurs.

On définit la densité d'une vapeur, à une température t et sous une pression H, le rapport du poids d'un certain volume de cette vapeur au poids d'un égal volume d'air, dans les mêmes conditions de température et de pression.

Si p est le poids de la vapeur, V son volume, a le poids de l'unité de volume d'air dans les circonstances normales de température et de pression, α le coefficient de dilatation de l'air, H et t la pression et la température sous lesquelles on opère, on aura pour la densité

$$d = \frac{p}{Va\,\frac{H}{760}\cdot\frac{1}{1+\alpha t}}.$$

Pour obtenir le nombre d ainsi défini il faudra donc évaluer le poids de la vapeur et mesurer son volume, en même temps que la température et la pression. On remplace en outre dans la formule ci-dessus α par le coefficient de dilatation de l'air 0,00367 et l'on fait $a = 0{,}001293$. Les diverses méthodes employées sont au nombre de trois principales.

La méthode de Gay-Lussac consiste à se donner le poids de la substance à vaporiser et à mesurer son volume.

Dans la méthode de Dumas, on se donne le volume que la vapeur doit occuper et on en détermine le poids.

Enfin, une troisième méthode, employée dans ces dernières années, et que MM. Meyer ont rendue classique, moins précise mais plus expéditive que les précédentes, revient à déterminer le poids de la substance à vaporiser et à mesurer le volume de l'air qu'elle déplace à l'état gazeux.

Méthode de Gay-Lussac. — Dans une grande éprouvette en verre A divisée en centimètres cubes et remplie de mercure (fig. 171), on fait passer une petite ampoule en verre mince, fermée à ses deux extrémités et contenant un poids connu p du liquide à étudier. L'éprouvette est maintenue verticalement dans une cuve à mercure en fonte C que l'on peut chauffer, et elle est enveloppée d'un manchon cylindrique B renfermant de l'eau.

On élève la température de l'eau du manchon en chauffant la cuve à mercure ; l'ampoule se brise par la dilatation du liquide et le mercure est déprimé.

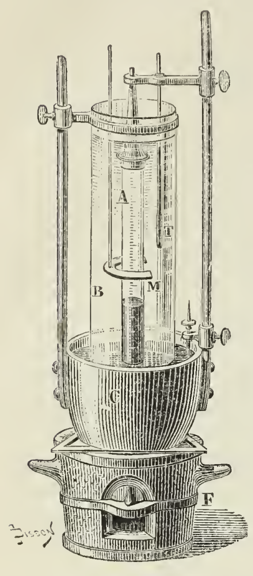


Fig. 171.

Lorsqu'on approche de la température à laquelle on veut effectuer la détermination, on ferme les ouvertures du fourneau, et lorsque la température indiquée par les thermomètres plongés dans l'eau du manchon est stationnaire, on note cette température t, le volume occupé par la vapeur, la différence de niveau du mercure dans le tube et dans la cuvette, et la hauteur barométrique H.

Si v est le volume d'une division de l'éprouvette supposée graduée à 0°, nv sera le volume apparent de la vapeur, exprimé en centimètres cubes; K représentant le coefficient de dilatation du verre, le volume réel sera $nv\,(1+Kt)$. Soit h la différence de niveau du mercure dans l'éprouvette et dans la cuve, réduite à 0°, on aura, pour déterminer la densité, la relation

$$d = \frac{p}{nv\,(1+Kt)\cdot\frac{760}{H-h}\cdot\frac{1}{1+\alpha t}\cdot 0{,}001293}$$

Il est indispensable que la totalité du liquide soit vaporisée au moment où on effectue les mesures; on s'en assure en vérifiant que la tension de la vapeur est inférieure à la tension maxima à la température de l'expérience, ou en recommençant la détermination sur une quantité de matière plus faible.

La température de la vapeur est imparfaitement connue; c'est celle du liquide du manchon, et ce liquide chauffé par le bas ne peut avoir une température uniforme dans toute sa hauteur. On ne peut d'ailleurs remuer le liquide sous peine d'agiter le mercure de la cuve et, par suite, d'imprimer des secousses au mercure de l'éprouvette au moment où l'on doit effectuer les lectures.

De plus on ne peut opérer à des températures élevées. On a essayé de remplacer l'eau par de l'huile, mais cette dernière perd rapidement sa transparence et il devient impossible d'effectuer nettement les lectures.

Modifications de M. Hofmann. — Les modifications que M. Hofmann a fait subir à la méthode de Gay-Lussac remédient aux inconvénients que nous venons de signaler et permettent de l'appliquer à la détermination des densités de vapeurs sous de faibles pressions, et à des températures bien déterminées.

L'éprouvette est remplacée par un tube gradué de 1 mètre de longueur environ et de 2 centimètres de diamètre, portant des graduations en parties d'égal volume et des graduations en parties d'égale longueur (fig. 172). On construit avec ce tube un baromètre DE qui plonge dans une cuvette à mercure

et dans un manchon cylindrique en verre qui l'enveloppe presque entièrement, comme le montre la figure ci-contre; on fera circuler un courant de vapeur d'un liquide en ébullition[1], ce qui permettra de maintenir le tube à température constante. La substance à étudier est placée dans un petit flacon G bouché à l'émeri que l'on fait passer dans le tube barométrique et qui s'ouvre de lui-même lorsqu'il pénètre dans la partie vide du tube.

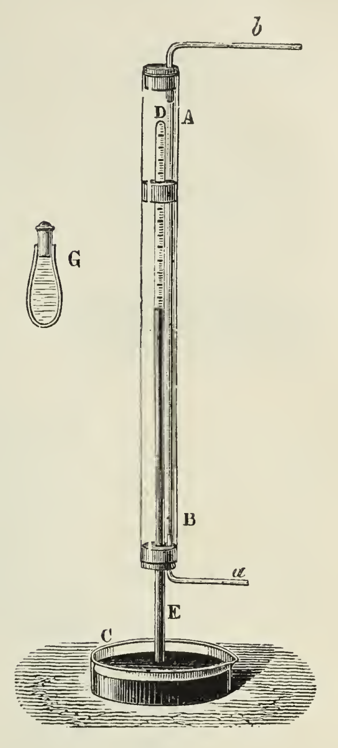


Fig. 172.

Lorsque la vapeur a circulé quelque temps dans le manchon, que le liquide s'est totalement vaporisé, et que le niveau du mercure demeure invariable, on note le volume apparent nv, la pression de la vapeur $H-h$ et la température t d'ébullition du liquide. Ces notations étant celles qui ont été employées pour le calcul de la densité d'une vapeur par la méthode de Gay-Lussac, la même formule permettra de calculer la densité de la vapeur.

Aux températures élevées il sera nécessaire de tenir compte de la tension de vapeur du mercure, dont on possède d'ailleurs des tables fort complètes. (Voir page 651.)

Méthode de M. Dumas. — La méthode de M. Dumas est celle qui présente le plus de précision et elle a l'avantage de se prêter à la détermination des densités de vapeurs aux températures les plus élevées que puissent supporter des ballons de verre ou de porcelaine.

On trouve dans le commerce des ballons à longs cols, dits *ballons à densité*, du volume de 300 à 400 centimètres cubes. Après avoir chauffé un de ces ballons au rouge sombre de façon à détruire toute trace de matière organique, on le lave à l'acide nitrique, à l'eau distillée, on le sèche, et on étire le col en pointe à peu de distance de son origine. Pour introduire le liquide, on chauffe légèrement le ballon, on plonge la pointe dans le liquide et, par refroidissement, la pression atmosphérique détermine l'introduction du liquide. On place ce ballon dans un support représenté par la figure (173), et on introduit le tout dans un bain d'eau, d'une solution saline, d'huile, de paraffine, ou d'alliage fusible, suivant la température à laquelle on veut opérer. On élève graduellement la température du bain jusqu'à la température à laquelle on veut opérer, température qui doit être supérieure à la température d'ébullition du liquide sous la pression atmosphérique. Le liquide se vaporise, chasse l'air du ballon et,

[1] Nous avons indiqué (9) les températures d'ébullition de quelques liquides qui peuvent être employés à cet effet.

lorsque tout le liquide en excès est expulsé, ce qu'on reconnaît à ce que le jet de vapeur, s'échappant de la pointe, cesse d'être perceptible, on ferme le ballon à l'aide d'un dard de chalumeau, et l'on note la pression barométrique H et la température du bain t.

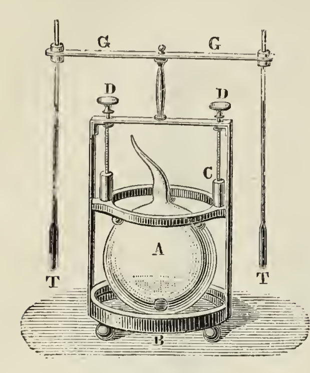


Fig. 175.

Le ballon, lavé et séché, est porté sur le plateau de la balance, et on lui fait équilibre avec un autre ballon de même volume extérieur et de la grenaille de plomb.

Reste à mesurer le volume du ballon et le poids de la vapeur. A cet effet, on trace un trait de lime sur la partie effilée et, plongeant le col dans l'eau ou dans le mercure, on détache la pointe que l'on met de côté puisqu'elle a été tarée avec le ballon. Le liquide monte dans le ballon ; supposons tout d'abord qu'il le remplisse complètement. On reporte le ballon sur le plateau de la balance et on détermine l'augmentation de poids P. Puis on vide le ballon, on le sèche et en le reportant sur le plateau de la balance, on est obligé, pour rétablir l'équilibre, d'ajouter un poids P′ qui représente la différence entre le poids du liquide et le poids d'un égal volume d'air. D'autre part, soit p la différence entre le poids du ballon plein de vapeur à la température T et le poids du ballon plein d'air sec on aura, si V représente le volume du ballon à 0° et d la densité cherchée,

$$(1) \qquad p = V(1 + KT)\frac{1}{1 + \alpha T}\cdot\frac{H}{760}\cdot ad - V(1 + Kt)\frac{1}{1 + \alpha t}\cdot\frac{H}{760}\cdot a,$$

et si D_t est la densité du liquide qui a servi à jauger le ballon à t°

$$P' = V(1 + Kt)D_t - V(1 + Kt)a\cdot\frac{1}{1 + \alpha t}\cdot\frac{H}{760}.$$

En éliminant V entre ces deux relations, on calculera d.

Mais il reste le plus souvent de l'air dans le ballon. On fait passer la bulle dans une éprouvette graduée et on mesure son volume u à une température t' et à la pression h. On calculera la tension f que ce gaz possédait dans le ballon au moment de la fermeture, c'est-à-dire sous le volume V (1 + KT) par la relation

$$\frac{V(1 + KT)f}{1 + \alpha T} = \frac{uh}{1 + \alpha t'},$$

ce qui permet de calculer son poids :

$$\pi = u\cdot\frac{h}{760}\cdot\frac{1}{1 + \alpha t'}\cdot a.$$

La relation (1) doit être alors modifiée, car la vapeur que renfermait le ballon au moment de la fermeture était à la pression H-f et le poids π doit être ajouté dans le second membre, ce qui donne alors

$$p = V(1 + KT)\frac{1}{1+\alpha T}\cdot\frac{H - f}{760}d - V(1 + Kt)\frac{1}{1+\alpha t}\cdot\frac{H}{760}a + \pi.$$

Nous avons supposé dans ce qui précède que la vaporisation avait lieu sous la pression atmosphérique; mais on peut appliquer la méthode de M. Dumas à la

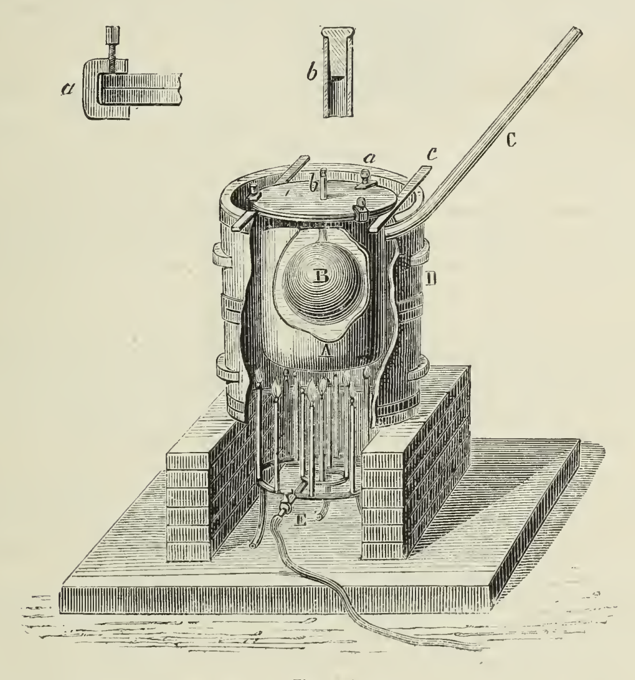


Fig. 174.

détermination d'une densité sous de faibles pressions. On dispose alors le ballon de la façon suivante : on étire le col vers sa base et, recourbant la partie effilée, on forme avec le col du ballon une ampoule que l'on met en communication, par son extrémité libre, avec un grand ballon dans lequel on raréfie l'air et qui communique avec un manomètre barométrique. Le liquide ou le corps solide ayant été préalablement introduit dans le ballon avant que le col ne fût étiré, on élève la température du bain, on distille le liquide dans l'ampoule et lorsqu'il ne sort plus de liquide on ferme le ballon à la lampe, en notant la pression. On achève l'opération comme précédemment.

On peut se servir de ballons de verre jusqu'à 440° environ (température d'ébullition du soufre). Au-dessus de cette température, surtout si l'on raréfiait

la vapeur, le ballon se déformerait. Cependant, dans ces derniers temps, M. Troost a pu prendre des densités de vapeurs dans des ballons en verre vert à la température d'ébullition du sélénium (665°).

Pour effectuer des déterminations aux températures d'ébullition du cadmium (815°) et du zinc (930°) H. Sainte-Claire Deville et M. Troost ont fait usage de ballons en porcelaine de Bayeux munis d'un long tube de 10 centimètres de longueur environ sur 4 millimètres de diamètre intérieur. On se sert de ce ballon comme d'un ballon de verre, à cette différence près que la fermeture est obtenue à l'aide d'un petit bouchon de porcelaine *b* (fig. 174) que l'on fond au chalumeau oxyhydrique après l'avoir introduit dans le tube. Le coefficient de dilatation cubique de la porcelaine a été déduit de la connaissance de son coefficient de dilatation linéaire déterminé à l'aide d'une tige de même substance.

Un perfectionnement important, introduit par H. Sainte-Claire Deville et M. Troost à la méthode de M. Dumas pour la détermination des densités de vapeurs aux températures supérieures à 300°, a été l'emploi d'étuves à vapeur en fer que nous avons décrites déjà (9) et dont la figure ci-contre fera mieux connaître encore la disposition, dans ce cas particulier. Mais la vapeur de zinc attaquant le fer rapidement, on remplacera la bouteille en fer par un creuset de terre réfractaire surmonté d'un tube en terre, lorsqu'il s'agira d'opérer à 930°.

Au-dessus de 1000°, les ballons peuvent être chauffés directement dans des moufles en terre disposés dans un fourneau à gaz ou mieux dans des fourneaux à huile lourde qui permettent d'obtenir facilement des températures constantes. Un thermomètre à air, dont le réservoir est en porcelaine de Bayeux et qui est disposé à côté du ballon à densité, donne la température.

Méthode de MM. V. et C. Meyer. — Le principe de cette méthode est le déplacement par la vapeur d'un égal volume d'air que l'on mesure directement sur la cuve à eau. Si l'on connaît le poids du corps vaporisé, et la pression, on aura tous les éléments nécessaires pour calculer la densité.

Lorsque l'on opère aux températures inférieures à la température de ramollissement du verre, on se sert d'un tube cylindrique en verre de 100 centimètres cubes de capacité et de 30 centimètres de longueur environ, terminé par un tube de plus petit diamètre et long d'environ 60 centimètres qui peut être fermé par un bouchon. A quelques centimètres au-dessous du bouchon est soudé un petit tube de dégagement qui permettra de recueillir l'air déplacé dans une cloche graduée, sur une petite cuve à eau (*fig.* 175).

Pour déterminer une densité, on porte le tube à la température à laquelle on veut opérer, en l'enveloppant d'un tube plus large contenant un liquide que l'on porte à l'ébullition.

L'air dilaté s'échappe par le tube de dégagement, et, lorsque la température est devenue invariable, on laisse tomber dans le tube à densité, au fond duquel on a introduit préalablement un peu d'amiante, pour amortir le choc, un petit tube ouvert contenant la matière à étudier. Puis on referme rapidement, quelques bulles de gaz se dégagent, déplacées par le bouchon, on dispose alors le tube gradué au-dessus de l'orifice du tube et l'on recueille

l'air déplacé par la vaporisation de la substance. L'expérience est terminée en quelques instants.

Soit V le volume de l'air mesuré à t^o (température de la cuve à eau) sous la

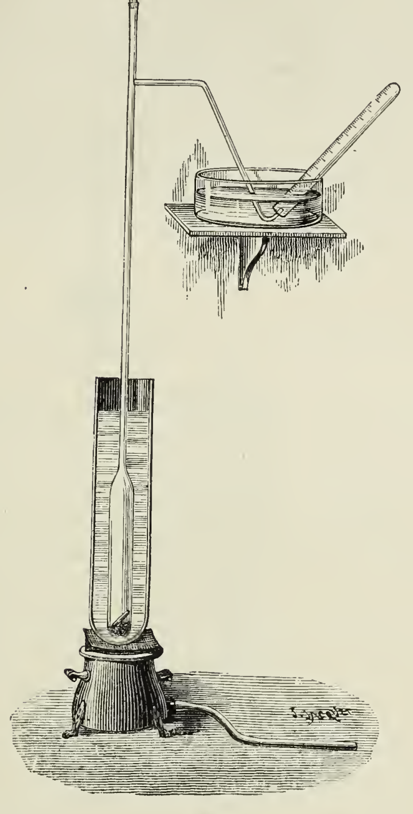


Fig. 175.

pression atmosphérique H, f la tension maxima de la vapeur d'eau à t^o et p le poids de la substance, on aura

$$d = \frac{p}{V \cdot \frac{H - f}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot 0,001293}.$$

Le poids de la substance doit être choisi de telle sorte que sa vapeur n'occupe que la moitié du tube, 1 décigramme environ.

La fixité de la température, et l'expérience ne dure d'ailleurs que peu de temps, est obtenue, comme nous l'avons vu, par la vapeur de liquides bouillant sous la pression atmosphérique. Pour les températures supérieures à 100°,

MM. Meyer se servent d'aniline (185°), de benzoate d'éthyle (213°), de benzoate d'amyle (253°) et de diphénylamine (310°). Pour les températures supérieures, on peut, comme l'a conseillé M. Friedel, remplacer le manchon de verre par un tube en fer dans lequel on fait bouillir du soufre ou du mercure.

Aux températures élevées, M. Victor Meyer s'est servi d'un réservoir cylindrique en porcelaine de Bayeux, disposé d'ailleurs exactement comme l'appareil en verre que nous venons de décrire et que l'on chauffait dans un four à gaz (four Perrot).

MM. Crafts et Meyer ont fait subir à cet appareil d'heureuses modifications, et leur appareil transformé est représenté par la figure 176.

A est un réservoir en porcelaine de Bayeux d'une capacité de 150 centimètres

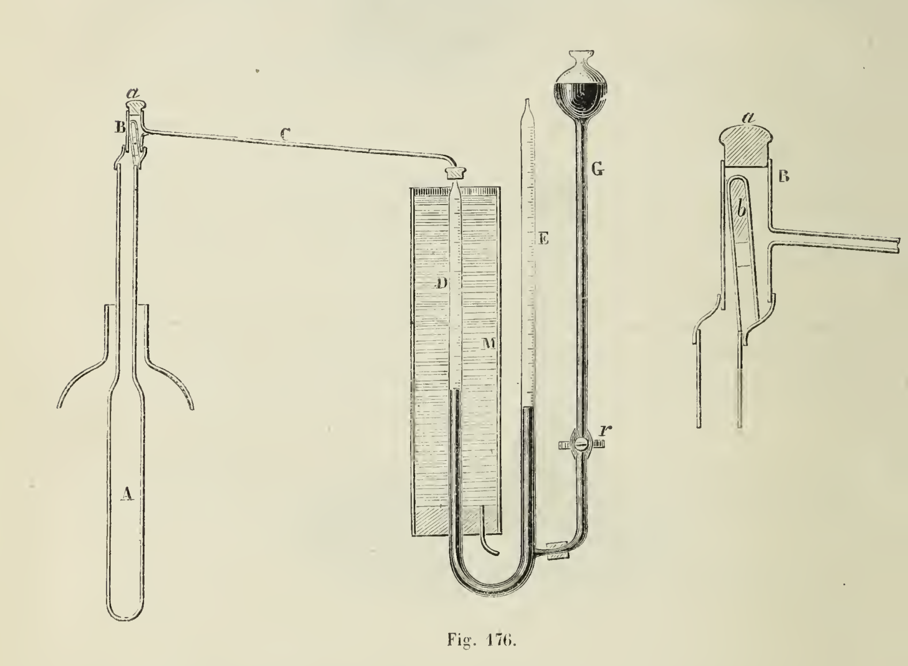


Fig. 176.

cubes environ. Le tube plus étroit qui le surmonte est relié par un caoutchouc à un tube court en verre B, fermé par un bouchon et auquel est soudé un tube capillaire C. Ce tube établit la communication avec une des branches D d'un manomètre à air libre exactement calibré. La branche D est enveloppée d'un manchon dans lequel on fait circuler de l'eau. Un réservoir mobile G, renfermant de l'eau qui peut être séparée du manomètre par un robinet *r* permet de faire varier le niveau de l'eau dans le tube manométrique, et comme les graduations se correspondent dans les deux branches de ce tube, il est facile de maintenir l'égalité de niveau.

Le réservoir ayant été porté à la température convenable, et l'égalité de niveau étant établie dans les deux branches du manomètre, on place dans la pièce mobile supérieure un petit tube dans lequel on a introduit le corps solide préa-

lablement fondu et dont le poids est connu. L'ouverture de ce tube est tournée vers le bas. L'axe de la pièce mobile n'est pas dans l'axe du réservoir et elle est maintenue dans cette position à l'aide d'une pince. On place le bouchon *a* et, en déplaçant le tube mobile, on laisse tomber la substance. Elle se vaporise rapidement et chasse l'air dans le tube manométrique; on rétablit l'égalité de niveau et on fait la lecture. Si les parois du tube D sont humides, l'air se mettra rapidement en équilibre de température avec l'eau du manchon.

Dans une expérience où 126^{g},6 d'iode avaient été introduits dans l'appareil, le volume d'air déplacé a été de 12^{cc},48 au bout de 2 minutes, de 12^{cc},52 au bout de 3 minutes, 12^{cc},51 après 4 minutes, 12^{cc},49 après 5 minutes, 12^{cc},47 après 8 minutes et 11^{cc},59 après 25 minutes. Le commencement d'une diminution de volume coïncide ordinairement avec une condensation légère de la vapeur. L'expérience a donc duré ici tout au plus trois minutes.

VARIATIONS DES DENSITÉS DES VAPEURS. — DENSITÉS ANORMALES.

Lorsqu'on détermine les densités d'une vapeur à une même pression et à des températures croissantes, on trouve en général que la densité va en diminuant, pour atteindre une valeur invariable, une valeur limite, quelquefois à 30° ou 40° au-dessus du point d'ébullition, mais quelquefois seulement à 200° ou 300° au-dessus de cette température. M. Cahours, en 1847, a attiré l'attention sur la variation des densités des vapeurs, en étudiant l'acide acétique et ses homologues, les acides formique, butyrique, valérique et le perchlorure de phosphore.

L'acide acétique cristallisable, qui bout à 120°, a une densité égale à 3,198 à la température de 125°, et ce n'est qu'à partir de 240° que cette densité devient constante, égale à 2,08.

La densité de vapeur du perchlorure de phosphore prise à 190° est égale à 4,99; elle décroît lorsqu'on opère à température plus élevée pour devenir égale à 3,65 à 290° et rester constante à partir de cette température.

Depuis le travail de M. Cahours, le nombre de ces substances à densité variable avec la température s'est accru, et nous en avons cité un certain nombre en étudiant les métalloïdes. Nous rappellerons les variations observées pour le soufre, le sélénium, le tellure, l'acide hypoazotique, et nous serons amenés ultérieurement à les discuter.

Mais des variations de la densité d'une vapeur s'observent également lorsque, laissant constante la température, on détermine cette densité à des pressions décroissantes. C'est ainsi que la densité de vapeur de l'acide acétique déterminée à 130°, sous la pression de 30^{mm},6, est égale à 2,10; c'est-à-dire identique à celle qui a été déterminée à 240° sous la pression atmosphérique.

Ce fait de la variabilité de la densité d'une vapeur une fois constaté, il reste à en fixer l'interprétation; dans beaucoup de cas il est tout naturel d'attribuer ces variations à une cause purement physique, mais il est des circonstances où cette explication est insuffisante.

La valeur de d obtenue par les méthodes précédemment décrites, dans des conditions déterminées de température et de pression, ne peut être indépendante de t et de H que si la vapeur se comporte comme un gaz parfait, c'est-à-dire si le coefficient de dilatation est constant et si sa loi de compressibilité est la loi de Mariotte.

Supposons, en effet, qu'ayant opéré à une température t et à une pression H, on ait calculé la valeur de d par la relation

$$d = \frac{p}{V \frac{H}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot a},$$

dans laquelle a représente le poids du litre d'air à 0° et sous la pression de 760mm.

Soit d' le nombre obtenu à une température t' et à une pression H', en mettant en expérience le même poids de la substance, on aura

$$d' = \frac{p}{V' \frac{H'}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t'} \cdot a}.$$

On aura pour le rapport de ces deux nombres

$$\frac{d'}{d} = \frac{VH}{V'H'} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}.$$

Si nous opérons à température constante et à pression variable, la relation deviendra

$$\frac{d'}{d} = \frac{VH}{V'H'},$$

et si le gaz suit la loi de Mariotte, c'est-à-dire si $VH = V'H'$, on aura $d' = d$. Mais si, comme cela a été constaté pour les gaz facilement liquéfiables, le produit VH diminue lorsque la pression augmente, et si l'on suppose $H' > H$, on aura $VH > V'H'$ et par conséquent $d' > d$; dans ce cas, la densité doit diminuer lorsque l'on opère à des pressions décroissantes. L'étude des variations de la densité avec la pression nous fera donc connaître la loi de compressibilité de la vapeur.

Si nous opérons à pression constante, $H = H'$ et la relation devient

$$\frac{d'}{d} = \frac{V}{V'} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}.$$

La densité ne peut être constante que si les volumes occupés par la vapeur sont proportionnels aux binômes de dilatation $1 + \alpha t$ et $1 + \alpha t'$, c'est-à-dire si le coefficient de dilatation de cette vapeur est le même que celui de l'air,

Mais admettons qu'il n'en soit pas ainsi, et supposons $t < t'$. Si nous représentons par β le coefficient moyen de dilatation de la vapeur, entre t' et t, nous pourrons poser sensiblement

$$\frac{V' - V}{V(t' - t)} = \beta,$$

d'où

$$\frac{V'}{V} = 1 + \beta(t' - t)$$

et par conséquent

$$\frac{d'}{d} = \frac{1}{1 + \beta(t' - t)} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t},$$

formule qui nous permettra de suivre de proche en proche les variations du coefficient moyen de dilatation de la vapeur entre deux températures consécutives t et t'. Si ces deux températures sont suffisamment rapprochées, on pourra calculer β très approximativement par la formule

$$1 + \beta(t' - t) = \frac{d}{d'}\left[1 + \alpha(t' - t)\right].$$

Si donc, déterminant la densité d'une vapeur :

1° à pression constante, mais à des températures de plus en plus éloignées du point de saturation; 2° à une température constante peu distante du point d'ébullition, mais à des pressions de plus en plus faibles, on atteint dans les deux cas une densité *limite*, il est tout naturel d'admettre que les variations de la densité sont dues à ce que la vapeur, près de son point de saturation, se comporte comme les gaz liquéfiables, c'est-à-dire que le coefficient de dilatation moyen est plus élevé que celui de l'air et qu'elle est plus compressible que la loi de Mariotte ne l'indique.

Une densité de vapeur ne peut donc être déterminée par une seule expérience faite dans des conditions quelconques de température et de pression. Il importe de préciser dans quelles circonstances un nombre a été déterminé, et l'on doit opérer, suivant en cela les prescriptions de V. Regnault, à des températures croissantes ou à des pressions décroissantes jusqu'à ce que l'on ait obtenu un nombre invariable, qui sera la densité de vapeur *limite*.

En général la détermination des densités des vapeurs, obtenue comme il vient d'être dit, conduit à admettre que le volume occupé par le poids atomique d'un corps simple est égal à 2 (H = 1 représentant 2 vol.) et que le volume occupé par le poids moléculaire d'un composé correspond à 4 volumes (50).

Mais il arrive quelquefois, 1° qu'une densité variable et décroissante, à mesure que la température s'élève, devient fixe pour une valeur qui correspond à 8 volumes de vapeur (perchlorure de phosphore); 2° que la densité restant constante conduit à attribuer à la vapeur un volume égal à 8 (chlorhydrate d'ammoniaque). Dans ces deux derniers cas, les partisans de la théorie atomique considèrent les densités comme *anormales*, ils n'admettent en aucun cas que la densité de vapeur d'un corps composé corresponde à plus de 4 vol. (volume de H^2).

Ils n'admettent même pas que les variations de la densité de vapeur des corps qui, à la limite, correspondent à 4 volumes soient dues aux circonstances physiques que nous venons d'indiquer. Pour voir ce qu'il y a de fondé dans cette manière d'interpréter les phénomènes, il convient d'examiner successivement les trois cas qui se présentent dans la détermination des densités de vapeurs.

I. *Acide acétique.* — L'acide acétique, étudié par M. Cahours[1], n'acquiert sa densité de vapeur normale qu'à 240°, comme cela résulte de l'inspection du tableau suivant, qui contient en outre les valeurs du coefficient moyen de dilatation β, calculées pour les intervalles successifs de température où les observations ont été faites :

t	d	β
124°	3,194	»
130°	3,105	0,00975
140°	2,898	0,01107
150°	2,750	0,00925
190°	2,578	0,00812
220°	2,17	0‘00721
240°	2,09	0,00571
250°	2,08	0,00418
300°	2,08	0,00367
338°	2,08	0,00367

Les variations du nombre obtenu pour la densité s'expliquent donc simplement, si l'on remarque que le coefficient de dilatation de la vapeur ne devient égal à celui de l'air qu'à partir de 300°.

Si l'on détermine la densité de vapeur de l'acide acétique à une même température, 130°, mais sous des pressions décroissantes, on trouve un nombre qui va en diminuant et tend vers la valeur limite 2,08. M. Troost a obtenu, en effet :

Pression.	d.
59mm,7	2,12
30 ,6	2,10

Ici encore, la conclusion la plus naturelle à tirer de ces expériences est que le produit VH va en augmentant lorsque la pression diminue et que la vapeur ne suit la loi de Mariotte qu'aux basses pressions.

Il est à remarquer, d'après le tableau donné ci-dessus des valeurs successives du coefficient moyen de dilatation β de la vapeur, que ce nombre va tout d'abord en croissant jusqu'à 140° environ. Ce fait peut être attribué à une condensation des vapeurs d'acide acétique par les parois solides du vase où l'on prend la densité. Le poids p du liquide n'est pas tout entier vaporisé, et le nombre obtenu pour la densité est par conséquent trop élevé.

[1] *Comptes Rendus.* XIX, p. 770; XX, p. 51.

En opérant sous de faibles pressions, mais à des températures inférieures à celle de l'ébullition, Bineau[1] a obtenu les nombres suivants :

$t.$	H.	$d.$
12°	5mm,23	3,92
20°	4 ,0	3,74
»	5 ,6	3,77
»	8 ,5	3,88
»	10 ,0	3,96
30°	6 ,0	3,60
»	10 ,7	3,73

M. Hortsmann[2] a déterminé la densité de vapeur de l'acide acétique à des températures peu élevées et sous de faibles pressions, en cherchant le poids de cette vapeur qui sature un volume connu d'air à une température connue. De 12°,4 à 63°,1, la tension de vapeur de l'acide acétique ayant varié de 13mm,5 à 110mm,0, la densité de vapeur a augmenté dans le rapport de 1,89 à 3,19.

Nous reviendrons tout à l'heure sur les incertitudes que présente cette méthode par diffusion. Remarquons cependant dès maintenant que le nombre le plus faible, 1,89, est bien inférieur à celui que l'on obtient comme valeur limite (2,07) et qui correspond à 4 volumes de vapeurs.

L'acide formique, qui bout à 99°,5, se comporte exactement comme l'acide acétique, et ce n'est qu'au-dessus de 240° que sa vapeur acquiert sa densité limite égale à 1,58.

Le chlorure de silicium qui bout à 59°, le perchlorure de carbone qui bout à 78°, et le protochlorure de phosphore bouillant à 78°, ont également des densités de vapeur qui vont en diminuant lorsque, opérant à température constante, on diminue la pression. MM. Troost et Hautefeuille[3] ont pu calculer les variations du produit VH et étudier ainsi la loi de compressibilité de ces vapeurs. Ainsi à 100°, pour le chlorure de silicium, on a obtenu les nombres suivants :

V.	H.	VH.
273,620	756,85	207085
292,187	714,36	208735
364,81	577,58	210707
448,62	470,05	210874
596,19	356,79	212720
962,16	222,82	214389

Le produit VH diminue lorsque la pression augmente; la vapeur se comporte encore ici comme les gaz facilement liquéfiables.

Une interprétation toute différente des phénomènes que présente l'acide

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XVI, p. 226. — (2), LXVIII, p. 416.
[2] *Deutsche chemische Gesellschaft*, III, p. 78. 1870.
[3] *Comptes Rendus*, LXXXIII, p. 333.

acétique a été proposée par Bineau. Il attribue à l'acide acétique en vapeur plusieurs groupements moléculaires; l'un, stable aux températures supérieures à 300°, correspondrait à la formule $C^4H^4O^4$ (4 vol.); l'autre, stable seulement aux basses températures, serait un polymère du premier, et correspondrait à un volume moitié moindre. Vers 150°, les deux groupements moléculaires subsisteraient ensemble en quantité presque égale. MM. Wanklyn et Playfair ont admis également cette interprétation.

Les homologues de l'acide acétique, les acides formique, butyrique et valérique, étudiés par M. Cahours, auraient également des polymères, se dissociant lorsque la température s'élève ou lorsque, à température constante, la pression diminue.

Mais l'existence de ces états isomériques n'a jamais été démontrée d'une manière directe, et de plus elle n'a aucune analogie avec les faits connus.

Les transformations isomériques *réversibles* comme celles de l'acide cyanique et de la cyamélide, du cyanogène et du paracyanogène, du phosphore blanc et du phosphore rouge, ne peuvent être comparées à la transformation de l'acide acétique, puisque pour les premiers corps il n'existe qu'une seule vapeur, tandis que pour l'acide acétique il n'y aurait point deux solides ou liquides différents, mais bien un seul liquide ayant deux vapeurs différentes.

L'oxygène nous offre bien l'exemple d'une même substance ayant deux densités de vapeurs différentes; l'ozone a une densité qui est les $\frac{3}{2}$ de celle de l'oxygène ordinaire, mais les deux corps sont différents par leurs propriétés physiques aussi bien à l'état liquide qu'à l'état de gaz. Enfin la chaleur détruit l'ozone en le transformant en oxygène ordinaire, mais ce n'est pas par un phénomène réversible, puisqu'à aucune pression, à aucune température l'oxygène ne repasse à l'état d'ozone; il faut pour cela le concours d'une énergie étrangère. Il n'y a donc aucune analogie entre la transformation attribuée par les atomistes à l'acétique gazeux et celle de l'oxygène.

Comme d'ailleurs l'hypothèse des atomistes n'a rien de nécessaire et que les variations de densité de l'acide acétique peuvent s'expliquer simplement par l'influence des circonstances physiques qui atteignent tous les gaz, nous nous arrêterons à cette dernière explication.

Acide hypoazotique. — Nous avons vu, en étudiant l'acide hypoazotique (176), qui bout à 22°, que sa densité de vapeur, prise à la pression atmosphérique, allait en diminuant de 2,65, déterminée à 26°,7, à 1,57, déterminée à 185°,2[1].

En opérant à la température constante de 27°, mais à des pressions de plus en plus faibles, M. Troost a obtenu les nombres suivants :

Pression.	*d*.
55mm	1,6
16	1,59

La densité de vapeur de l'acide hypoazotique diminue donc aussi bien lorsque,

[1] H. Deville et Troost. *Comptes Rendus*, LIV, p. 257.

opérant à une température constante, on abaisse la pression, que lorsque à pression constante, on élève la température, et on peut dire que, pour l'acide hypoazotique comme pour l'acide acétique, les variations de sa densité tiennent à ce que sa vapeur ne se comporte comme un gaz parfait qu'à 160° environ, au-dessus de sa température d'ébullition.

Cependant, si la densité 1,57 est la densité normale de l'acide hypoazotique correspondant pour la formule AzO^4 à un équivalent en volume égal à 4, elle conduit à attribuer à la formule doublée $Az^2O^8 = 2(Az^2O^4)$, admise par les atomistes, un équivalent en volume 8. Ils expliquent ce fait anormal en disant que la molécule Az^2O^8 existe à basse température avec le volume 4 et que, la température s'élevant, la molécule se dédouble; à 180° environ, le dédoublement serait complet. La vapeur serait formée exclusivement du composé AzO^4 ayant une densité égale à 1,57.

Et cependant on n'a pu obtenir aux basses températures, pour la densité de la vapeur, un nombre double de 1,57, c'est-à-dire 3,14. — MM. Wanklyn et Playfair, qui ont essayé de la déterminer par la méthode de diffusion, n'ont pas dépassé le nombre 2,70.

Chlore. — Brome. — Iode. — Dans ces dernières années, MM. V. et C. Meyer ont attiré l'attention sur les variations que présentent les densités du chlore, du brome et de l'iode aux températures élevées. Les expériences ont été reprises par MM. Crafts et Meïer[1] avec des appareils plus précis et une mesure plus exacte des températures.

Aux températures élevées, le chlore se dilate un peu plus qu'aux températures basses. La densité déterminée vers 1400° est en effet un peu plus faible qu'à 0°, mais les variations n'ont pas l'importance que leur attribuait MM. Meyer.

La densité de vapeur du brome, qui est 5,24 à 440°, descend à 4,48 — 4,39, à la température la plus élevée du four Perrot (1400° environ), c'est-à-dire qu'elle n'est plus que les 0,8 environ de la densité normale.

Mais la vapeur d'iode subit avec l'élévation de température une diminution bien plus considérable. La densité de cette vapeur, déterminée à 440° par H. Deville et M. Troost, reste, d'après MM. Crafts et Meïer, sensiblement normale jusqu'à 600° ou 700°, puis elle diminue progressivement jusqu'à 1400°. Ils ont obtenu en effet :

831° — 878°	8,04 — 8,11
1039° — 1039° — 1030°	7,18 — 7,02 — 6,83
1270° — 1280°	6,07 — 5,57
1390°	5,23 — 5,31
1468°	5,06 — 5,07

Ce dernier nombre n'est plus que les 0,58 de la densité théorique, et MM. Crafts et Meïer supposent que la densité de la vapeur diminuerait encore, si l'on pouvait opérer à une température plus élevée, pour tendre vers un nombre constant 0,5.

[1] *Bulletin de la Société chimique de Paris*, XXXIII, p. 501, 551, XXXIV, p. 2.

Mais si, laissant la température constante, on diminue la pression sous laquelle s'effectue la vaporisation, la densité décroît encore. M. Troost[1] a obtenu en effet, à la température de 440° :

Pressions.	D.
768mm	8,70
67 ,2	8,20
48 ,6	7,75
34 ,52	7,35

L'interprétation de ces résultats n'est pas facile. Si l'on suppose que l'iode ne prend l'état de gaz parfait qu'à très haute température, où il a une densité moitié moindre que la densité théorique (I = 2 i), il faut admettre que le chlore et l'iode, comparés à l'état gazeux, se remplacent dans les combinaisons analogues à volumes inégaux. Un volume de chlore remplacerait deux volumes d'iode, comme un volume de phosphore remplace deux d'azote.

MM. Crafts et Meïer admettent, sans le démontrer directement, que la molécule d'iode se dédouble à température élevée. La vapeur d'iode à haute température serait une transformation allotropique de la vapeur d'iode prise aux basses températures, et le passage d'une variété à l'autre se ferait soit par élévation de température, soit par diminution de pression.

Vapeur de soufre. — La vapeur de soufre se comporte tout autrement que l'acide acétique et les vapeurs que nous venons d'examiner. On a obtenu comme densités de cette vapeur, à la pression atmosphérique, par la méthode de Dumas :

à 524°	6,617
600°	5,0
665° (vapeur de sélénium)	2,94
700°	2,8
815° (vapeur de cadmium)	2,25
930° (vapeur de zinc)	2,20

A l'inspection de ces nombres, on pourrait croire que la vapeur de soufre se comporte comme l'acide acétique et que la vapeur n'acquiert un coefficient de dilatation égal à celui de l'air qu'à partir de 930°. Cependant, si l'on opère à température constante et sous basse pression, on obtient, quelque faible que soit cette pression, comme l'a constaté M. Troost, la valeur 6,6 triple de la va-

[1] *Comptes Rendus*, XCI, p. 55.

leur 2,2 qu'elle possède aux températures élevées. A la température de 440° on trouve, en effet :

Pression.	d.
104mm	6,7
60	6,5

Or M. Soret a fait voir que la densité de l'ozone est toujours égale à une fois et demie la densité de l'oxygène, quelle que soit la pression du mélange d'oxygène et d'ozone. On peut donc considérer la vapeur de soufre comme susceptible de se présenter, comme l'oxygène, sous deux états allotropiques dont l'un correspondrait à la densité 6,6, l'autre à la densité 2,2.

II. *Perchlorure de phosphore.* — M. Cahours[1] avait déterminé en 1847, pour le perchlorure de phosphore qui bout à 160°, les nombres suivants :

t.	*d.*
182°	5,078
190	4,80
230	4,30
288	3,67
300	3,66
327	3,65

Pour l'équivalent en poids 208,5, le nombre le plus élevé correspondrait à 8 volumes de vapeur, le plus faible à un équivalent en volume voisin de 6.

De deux choses l'une, ou la densité limite correspond à un volume 8 de la vapeur qui résulterait alors de la combinaison de 4 volumes de chlore avec 4 volumes de protochlorure ($PhCl^5 = PhCl^3 + Cl^2$), unis sans condensation, et ce n'est que vers 300° que la vapeur se comporterait comme un gaz parfait ; ou bien la densité normale serait 7,217, correspondant à 2 volumes, et la vapeur de perchlorure de phosphore se dissocierait par élévation de température, la décomposition en chlore et protochlorure devenant totale vers 300°. Cette dernière interprétation est la véritable.

Il n'est pas possible, en effet, de mettre en doute la dissociation de la vapeur ; H. Sainte-Claire Deville[2] a fait remarquer qu'en chauffant fortement cette vapeur, on voyait apparaître la teinte verte du chlore. Le perbromure $PhBr^5$ se dédouble d'ailleurs nettement en tribromure et vapeur de brome lorsqu'on le maintient à 100° dans un courant d'acide carbonique, et il ne reste bientôt plus que du tribromure dans le récipient (Baudrimont).

Si la vapeur de pentachlorure de phosphore se dissocie par élévation de tem-

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XX, p. 369.
[2] *Comptes Rendus*, LXII, p. 1157.

pérature, on doit obtenir, en opérant à des températures de plus en plus basses, des nombres allant en croissant et se rapprochant de la densité calculée pour 4 volumes, 7,217. En faisant diffuser dans l'air la vapeur de pentachlorure de phosphore, et abaissant par conséquent sa température de vaporisation, M. Würtz a obtenu une densité égale à 6,5, plus élevée que celles que M. Cahours avait obtenues en opérant sous la pression de l'atmosphère.

On peut empêcher ou retarder la dissociation du carbonate de chaux en chauffant ce dernier dans une atmosphère d'acide carbonique. Mais en est-il de même pour un composé volatil, dont les produits de la dissociation sont deux composés gazeux ? Rien, *à priori*, ne permettait de l'affirmer. Cependant M. Würtz, pour retarder la dissociation du perchlorure de phosphore, a imaginé de prendre sa densité de vapeur en présence soit d'un excès de protochlorure, soit d'un excès de chlore[1].

Le perchlorure est introduit dans un ballon bien sec, en même temps qu'un excès de trichlorure; en élevant graduellement la température à 165° — 170°, dans un bain de paraffine, on volatilisait tout d'abord le trichlorure, puis enfin le pentachlorure. Lorsque toute trace de ce dernier avait disparu, on fermait le ballon. Après la pesée, l'analyse du contenu du ballon donnait la composition du mélange, et la densité de vapeur du trichlorure étant connue, il était possible de calculer et la densité du pentachlorure et sa pression. C'est ainsi qu'ont été obtenus les nombres suivants :

Pressions.	Densité.
425mm	6,68
415	6,80
345	7,03
338	7,38
271	7,06
214	7,44
174	8,30

Ces nombres, à mesure que la pression diminue, vont en se rapprochant de la densité théorique, 7,217, mais on voit aussi qu'ils peuvent devenir plus élevés que cette dernière, aux pressions les plus basses.

En volatilisant le perchlorure dans une atmosphère de chlore, M. Würtz a obtenu des nombres plus rapprochés de la densité normale 7,00 et 7,4.

Les expériences de M. Würtz ne démontrent pas nécessairement l'influence de la pression d'un des éléments gazeux sur la dissociation de la vapeur qu'ils forment. Ses résultats numériques peuvent être différemment interprétés, comme l'ont montré MM. Troost et Hautefeuille[2], en soumettant à un contrôle direct la méthode dite *de diffusion* employée par MM. Playfair et Wanklyn pour déterminer la densité de vapeur de l'acide acétique et de l'acide

[1] *Comptes Rendus*, LXXVI, p. 601.
[2] *Comptes Rendus*, LXXXIII, p. 220, 333 et 973.

hypoazotique à basse température, et par M. Würtz pour étudier le pentachlorure de phosphore.

Dans le cas où la densité de vapeur du pentachlorure a été déterminée en présence de la vapeur de trichlorure, on est obligé en effet d'admettre l'exactitude de la loi de Dalton, la tension de vapeur du perchlorure, étant prise égale à la différence entre la pression extérieure au moment de la fermeture du ballon, et la force élastique calculée de la vapeur de trichlorure. L'application de la loi de Dalton, dans le cas actuel, est d'autant plus difficile à justifier que l'on est obligé d'admettre que la vapeur de protochlorure de phosphore se comporte comme un gaz parfait.

Le chlorure de silicium qui bout à 59°, le perchlorure de carbone qui bout à 78°,1, et le protochlorure de phosphore qui bout à 78°, étudiés par MM. Troost et Hautefeuille, ont, même à 120° au-dessus de leur température d'ébullition, un coefficient de dilatation plus élevé que celui de l'air, et une compressibilité plus grande que celle qui résulterait de la loi de Mariotte.

Pour mettre en évidence l'inexactitude qui résulte de l'application de la loi de Dalton, MM. Troost et Hautefeuille ont opéré sur des mélanges en proportion connue de chlorure de silicium et de chlorure de carbone. La force élastique totale ne dépassant pas 560^{mm}, ils ont augmenté progressivement la proportion du chlorure de carbone employé, la force élastique du chlorure de silicium devenant ainsi de plus en plus faible.

A l'aide de la densité théorique du chlorure de carbone, on a calculé pour la densité du chlorure de silicium des nombres qui se sont élevés à 100° de 6,27 à 6,88-7,45 et à 8,20. La méthode directe avait donné, à la même température et sous les mêmes pressions, mais en l'absence de toute vapeur étrangère, des nombres variant de 6,0 à 5,94.

Si, dans ces expériences, la densité calculée de la vapeur du chlorure de silicium s'est élevée bien au-dessus de la densité normale, à mesure que sa tension diminuait dans le mélange, l'augmentation de densité de la vapeur de pentachlorure constatée par M. Würtz, peut s'interpréter tout aussi bien par l'inexactitude de la loi de Dalton. Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, en effet, les nombres obtenus se sont élevés, à mesure que la pression diminuait, la température restant sensiblement constante, au-dessus de la densité théorique 7,217; ils ont même atteint la valeur 8,30 pour une pression voisine de 170^{mm}.

Bromhydrate d'amylène. — Le bromhydrate d'amylène $C^{10}H^{10}.HBr$ bout à 113°. La densité de la vapeur, prise par M. Würtz[1] entre 165° et 185°,5, conserve une valeur sensiblement constante (5,18-5,16) correspondant à 4 volumes. Puis, la température croissant de 195° à 360°, cette densité diminue pour atteindre une valeur limite 2,61, correspondant à 8 volumes.

L'iodhydrate d'amylène $C^{10}H^{10},HI$ (température d'ébullition 130°) aurait, pour l'équivalent en volume 4, une densité de vapeur théorique de 6,84. A 143° la densité de vapeur trouvée par M. Würtz est de 6,05; elle décroît progressive-

[1] *Comptes Rendus*, LX, p. 729.

ment et à 262° elle est de 4,38, notablement supérieure encore à la densité 3,42 qui correspondrait soit à un volume 8 soit à une décomposition complète en amylène et acide iodhydrique. Les observations n'ont pas été faites à des températures plus élevées; ce corps d'ailleurs se prête moins bien à l'étude que le précédent, car aux températures supérieures à 260°, l'acide iodhydrique se dissocie lui-même.

La densité de vapeur du chlorhydrate d'amylène $C^{10}H^{10},HCl$, prise à 195°, est 3,688, nombre très voisin de la densité théorique 3,58 correspondant à 4 volumes. A 291° la densité n'est plus que 1,81 correspondant à 8 volumes de vapeur ou à une décomposition complète.

Il est incontestable que, dans les composés de l'amylène comme pour le perchlorure de phosphore, la dissociation progressive du corps explique la variation de la densité de vapeurs.

III. Quelques substances, en se vaporisant, occupent immédiatement un volume égal à 8, c'est-à-dire quadruple de celui qu'occuperait l'unité de poids d'hydrogène; le tableau suivant contient les densités fournies directement par l'expérience et les nombres que l'on calcule en supposant que ces vapeurs occupent 8 volumes :

	Températures.	DENSITÉ Trouvée.	DENSITÉ Calculée.
Chlorhydrate d'ammoniaque (AzH^3,HCl) . .	350°	1,01	0,95
— —	1040°	1,00	»
Bromhydrate d'ammoniaque (AzH^3,HBr). .	440°	1,67	1,70
— —	860°	1,71	»
Iodhydrate d'ammoniaque (AzH^3,HI). . . .	440°	2,59	2,50
— —	860°	2,78	»
Cyanhydrate d'ammoniaque (AzH^3,C^2AzH) .	100°	0,79	0,76
Bisulfhydrate d'ammoniaque (AzH^3,H^2S^2) .	567°	0,89	0,88
Chlorhydrate d'aniline ($C^{12}H^7Az,HCl$) . . .	350°	2,19	1,85
Chlorhydrate d'éthylamine (C^4H^7Az,HCl) . .	350°	1,45	1,41
Hydrate de chloral	78°	2,82	2,85
— —	99°	2,82	»

Tous ces corps passent directement de l'état solide à l'état gazeux, sans prendre intermédiairement l'état liquide.

Remarquons que ces vapeurs résulteraient de la combinaison de volumes égaux de leurs composants unis sans condensation, et l'on ne voit pas à priori qu'il ne puisse pas en être ainsi. Cependant, la théorie atomique exigeant que, à l'état gazeux, les molécules occupent des volumes égaux, doubles de celui qu'occuperait un poids d'hydrogène égal à l'unité, le gaz résultant de la vaporisation des corps composés, que nous avons cités plus haut, ne peut être qu'un mélange des vapeurs de ses composants; on admet, dans cette hypothèse, que ces substances se décomposent en prenant l'état gazeux pour se reformer par abaissement de température.

Prenons comme exemple le chlorhydrate d'ammoniaque[1]. Si l'on introduisait des volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque dans une éprouvette placée sur la cuve à mercure et portée à la température de 350°, on n'observerait pas de contraction sensible. On peut dire que 4 volumes d'ammoniaque (AzH^3) et 4 volumes d'acide chlorhydrique (HCl) se sont combinés pour donner sans condensation 8 volumes de chlorhydrate d'ammoniaque ($AzH^3.HCl$). La théorie atomique exige au contraire que le chlorhydrate d'ammoniaque se détruise lorsqu'il prend l'état gazeux, se dédouble en gaz chlorhydrique et gaz ammoniac qui, par abaissement de température, reforment le composé solide. S'il n'y avait pas eu décomposition, le chlorhydrate d'ammoniaque en vapeur devrait occuper, dans l'hypothèse atomique, un volume 4, le même volume que AzH^3 ou HCl, et par conséquent la combinaison de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque n'a pas lieu à 350°.

L'expérience seule permettra de choisir entre ces deux manières de voir, et il ne suffira pas d'établir, pour vérifier l'hypothèse atomique, qu'il y a décomposition de la vapeur, il faudra montrer que cette décomposition est totale. Mais les expériences de ce genre sont d'une extrême délicatesse, et l'interprétation des faits soulève de telles difficultés que, dans la plupart des cas, la question n'est pas résolue. Ce n'est que par des épreuves d'ordre physique que l'on pourra décider s'il y a, dans les cas cités plus haut, combinaison ou simple mélange. On ne peut, en effet, faire intervenir une réaction chimique, à laquelle la décomposition de la substance mise en expérience pourrait être attribuée. Et encore les méthodes physiques ne peuvent-elles être indifféremment employées.

Ainsi, M. Pébal a établi, en s'appuyant sur l'inégale diffusibilité de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique dans un gaz inerte, à travers une cloison poreuse, que le gaz résultant de la vaporisation du sel ammoniac renfermait ces deux gaz. Mais, eût-on réussi à résoudre, par voie de diffusion, le sel ammoniac en ses deux composants, qu'il ne serait pas établi pour cela que ce corps n'existe pas à l'état de vapeur. Supposons, en effet, qu'il y ait simplement dissociation ou décomposition partielle, limitée, à la température de l'expérience, par la tension des produits de la réaction, la cloison poreuse laissant passer un des gaz plus rapidement que l'autre ou que la vapeur du composé, l'équilibre est détruit et la décomposition peut continuer jusqu'à ce qu'elle soit totale.

MM. Engel et Moitessier, en introduisant du charbon dans de la vapeur de sulfhydrate d'ammoniaque portée à 50°, ont vu l'ammoniaque absorbée de préférence à l'hydrogène sulfuré; il ne restait au bout d'un certain temps dans le tube qu'un résidu de gaz sulfhydrique. En introduisant une petite

[1] *Chlorhydrate d'ammoniaque.*
Pébal. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) LXVII, p. 93.
H. Sainte-Claire Deville. *Comptes Rendus*, LIX, p. 1057; LVI, p. 732.
— *Leçons sur la dissociation*, professées devant la Société chimique de Paris (1860).
Than. *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), III, p. 468.
Marignac. *Archives de Genève*, nov. 1868. *Bulletin de la Soc. chim.*, II (1867).

quantité d'eau dans un tube renfermant du sulfhydrate d'ammoniaque, ces mêmes expérimentateurs ont absorbé complètement le gaz ammoniac, comme si le liquide eût été au contact d'un mélange des deux gaz. Mais, comme nous l'avons fait remarquer déjà à propos du chlorhydrate d'ammoniaque, dans l'un et l'autre cas, l'expérience peut s'interpréter dans l'hypothèse d'une décomposition partielle ou dissociation du produit, mais elle ne démontre nullement qu'il s'est totalement décomposé en ses deux composants. C'est ce qu'il est nécessaire de démontrer; car si l'on admettait seulement une décomposition partielle, il existerait du chlorhydrate d'ammoniaque en vapeurs, correspondant à 8 volumes de vapeur, puisque la densité du mélange correspond elle-même à 8 volumes.

L'emploi d'un diffuseur ou d'un corps susceptible d'enlever par dissolution ou absorption l'un des produits de la décomposition doit donc être rejeté.

La critique de ces méthodes, bonnes seulement à constater la dissociation d'un corps, mais sans pouvoir en fournir la mesure, a été faite à plusieurs reprises par H. Ste-Claire Deville.

Pour démontrer que le chlorhydrate peut exister à l'état de vapeurs à 350°, H. Deville chauffe à 350°, dans un serpentin en verre, de l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, qui donnent une élévation de température lorsqu'ils arrivent dans une enceinte également portée à 350°, où ils se mélangent. Cette élévation de température est faible, il est vrai, mais comment expliquer le dégagement de chaleur auquel elle correspond, si l'on n'admet pas qu'il y ait combinaison chimique des deux gaz? C'est l'interprétation à laquelle se sont arrêtés H. Sainte-Claire Deville et M. Berthelot, qui plus tard a institué une expérience du même genre pour l'hydrate de chloral. La vapeur de l'eau et celle du chloral anhydre traversant des serpentins chauffés à 100° dans la vapeur d'eau et arrivant dans une enceinte chauffée de la même manière, leur rencontre est accompagnée d'un faible dégagement de chaleur. M. Wurtz, qui a répété l'expérience de M. Berthelot, dans des conditions un peu différentes, en chauffant le serpentin et l'enceinte dans l'eau bouillante, n'a pas constaté d'élévation sensible de température. Mais il faut bien remarquer que la masse gazeuse dont la combinaison a lieu est ici très faible, et que le rayonnement des parois a bien plus d'influence sur le thermomètre dans l'expérience de M. Wurtz que dans celle de M. Berthelot.

Quoi qu'il en soit, la chaleur qui se manifeste au moment du mélange est faible et son origine est discutable. Les partisans du mélange, en s'appuyant sur les expériences de Regnault sur les mélanges des gaz et des vapeurs, pourraient prétendre que les mélanges de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque, de la vapeur de chloral et de la vapeur d'eau, n'occupent pas tout le volume de leurs éléments et que c'est à cette contraction qu'est dû le faible dégagement de chaleur observé.

M. Marignac a essayé de résoudre la question par une autre méthode.

La chaleur de vaporisation du sel ammoniac diffère peu de la chaleur qui serait absorbée par sa décomposition complète. Tandis que la chaleur de combinaison serait, d'après Favre et Silbermann, de 715cal,5, la chaleur de vaporisation déterminée par M. de Marignac a été de 706cal. En tous cas, cette chaleur de vaporisation est bien supérieure à celle de tous les corps solides

ayant une densité de vapeurs normale pour lesquels elle a été déterminée. Il est donc probable, conclut M. de Marignac, que le sel ammoniac en se vaporisant s'est en grande partie au moins décomposé, puisque la quantité de chaleur qu'il faut lui fournir pour effectuer le changement d'état est peu différente de la quantité de chaleur nécessaire pour réduire le sel ammoniac en ses deux composants. Si donc le chlorhydrate d'ammoniaque n'est pas entièrement décomposé à 360°, il serait du moins réduit en grande partie en ses éléments gazeux.

Cette conclusion n'est pas absolue, elle est seulement probable. Il peut se faire que les combinaisons gazeuses complexes dégagent peu de chaleur en se formant par l'union de leurs éléments gazeux et que, par conséquent, leur chaleur de vaporisation soit peu différente de celle qui se manifeste pendant le passage des deux gaz à l'état solide ou liquide qu'affecte leur combinaison.

M. Troost[1] avait cru résoudre la question, pour l'hydrate de chloral, par l'expérience suivante. Supposons de la vapeur d'hydrate de chloral à une température T, où la tension du fluide élastique qu'elle émet est H. Si l'hypothèse atomique est vraie, ce fluide élastique est un simple mélange à volumes égaux de vapeur de chloral anhydre et de vapeur d'eau, et celle-ci, par conséquent, a dans le mélange une tension égale à $\frac{H}{2}$.

Un sel hydraté, l'oxalate de potasse, qui dans le vide émettrait de la vapeur à la tension H à la température T $\left(H \text{ étant} < \text{que } \frac{H}{2}\right)$, ne devra pas s'effleurir dans la vapeur d'hydrate de chloral, c'est-à-dire y émettre de la vapeur d'eau, de sorte que la tension de l'hydrate de chloral ne sera pas modifiée par l'introduction de l'oxalate de potasse dans la vapeur.

Si, au contraire, l'hydrate de chloral existe à l'état de vapeurs, la dissociation de l'oxalate aura lieu dans cette vapeur et la tension de la vapeur d'eau émise augmentera celle de l'hydrate de chloral.

Ces expériences (qui se font dans l'appareil d'Hoffman) n'ont malheureusement pas conduit à un résultat définitif. M. Troost prétend que la dissociation de l'oxalate est manifeste à une température inférieure à 86°, M. Wurtz assure qu'aux températures plus élevées auxquelles il a opéré, la dissociation est nulle. Le désaccord est peut-être plus apparent que réel, mais, quoi qu'il en soit, la question n'est pas résolue.

La même méthode semblait pouvoir s'appliquer à l'étude des vapeurs des composés ammoniacaux tels que les carbonates et les sulfhydrates d'ammoniaque, en substituant à l'hydrate d'oxalate de potasse un chlorure ammoniacal convenablement choisi; mais les essais tentés dans cette voie par

[1] *Hydrate de chloral.*

Troost. Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volumes des substances vaporisables. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), XIII, p. 407 ; XXII-152.

— *Comptes Rendus*, LXXXIV, p. 708; LXXXV, p. 32-144.

Wurtz. *Comptes Rendus*, LXXXV, p. 49; LXXXIX, p. 190-337-429; LXXXVI, p. 1170, LXXXIX, p. 1062.

Berthelot. *Comptes Rendus*, LXXXV, p. 8; LXXXIX, p. 271, 391.

— *Annales de Chim. et de Phys.*, XII-536, XX-521.

M. Isambert n'ont eu d'autres résultats que de mettre en évidence la défectuosité de la méthode.

Les faits actuellement connus pour les composés ammoniacaux et leurs analogues sont plutôt favorables à l'hypothèse de leur non-existence à l'état de vapeurs. Nous en relaterons quelques-uns.

D'après M. Würtz, le chlorhydrate d'aniline n'existerait plus à l'état de vapeur au delà de 250°. Tandis que, à de basses températures, l'acide chlorhydrique et la vapeur d'aniline dégagent de la chaleur, aucun phénomène thermique ne se manifeste au-dessus de 250°.

La combinaison cristallisée que forme le gaz ammoniac avec l'acide carbonique sec, le carbamate d'ammoniaque AzH^3,CO^2 est d'une très grande instabilité. La densité gazeuse, prise par M. Naumann à 100°, est 0,891; elle est exactement la même que celle du mélange de ses éléments ($AzH^3 + CO^2$); elle correspondrait à 6 volumes et l'on calculerait pour la densité du mélange 0,899. Ce serait là une condensation fort anormale, et il est plus vraisemblable d'admettre qu'en se volatilisant le carbamate d'ammoniaque s'est dissocié en ses éléments.

Sulfhydrates d'ammoniaque[1]. — Le gaz ammoniac et l'hydrogène sulfuré forment deux combinaisons cristallisables : le sulfhydrate d'ammoniaque AzH^3,HS et le bisulfhydrate AzH^3,H^2S^2.

Dans le premier cas, 4 volumes d'ammoniaque et 2 volumes de gaz sulfhydrique devraient se combiner avec condensation d'un tiers, pour donner 4 volumes de sulfure d'ammonium gazeux; pour former la seconde combinaison, 4 volumes d'ammoniaque et 4 volumes de gaz sulfhydrique s'uniraient sans condensation.

H. Deville et M. Troost ont obtenu en effet un sulfure d'ammonium dont la densité de vapeur, prise à 99°,5, était égale à 1,26; la densité de vapeur calculée pour la formule AzH^3,HS (4 vol.) serait 1,18.

Cependant, d'après Bineau, ce corps ne peut exister qu'à basse température et il se dédouble, dès qu'on le sort du mélange refrigérant où on l'a préparé, en ammoniaque et bisulfhydrate. Si en effet, comme l'ont constaté MM. Engel et Moitessier, on introduit dans une éprouvette, à 17°, 1 volume d'hydrogène sulfuré et un volume double d'ammoniaque, une condensation des $\frac{2}{3}$ est observée. Il s'est formé du bisulfhydrate qui s'est déposé à l'état solide sur les parois du tube et 1 volume de gaz ammoniac est resté libre. Mais si on élève la température vers 45°, aucune condensation ne peut être observée. De ce fait deux interprétations peuvent être données : ou bien le volume de la vapeur du sulfure d'ammonium serait égal à 6, et cette interprétation n'est admise

[1] *Sulfhydrates d'ammoniaque.*
ENGEL et MOITESSIER. *Comptes Rendus*, LXXXVIII, p. 257.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Comptes Rendus*, LXXXVIII, p. 1239.
WURTZ. *Comptes Rendus*, LXXXVI, p. 1080.
ISAMBERT. *Comptes Rendus*, LXXXIX, p. 257.
— *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), XXVIII, 1883.
SALET. *Comptes Rendus*, LXXXVI, p. 1080.

par personne, ou l'on aurait affaire à un mélange de 4 volumes de gaz ammoniac et de 2 volumes d'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire que les deux gaz ne se seraient pas combinés à cette température. Les chimistes atomistes n'admettent pas l'existence à l'état de vapeur du bisulfhydrate d'ammoniaque. La densité de vapeur de ce composé a été trouvée égale à 0,89; pour la formule AzH^3,H^2S^2 (8 vol.) le calcul donne 0,88. D'après M. Horstmann, l'hydrogène sulfuré et le gaz ammoniac ne se combineraient pas entre 56°,9 et 86°,4.

Densité de vapeurs du calomel[1]. — Cette densité, prise à 440°, très près du point de volatilisation de cette substance, est égale à 118 fois celle de l'hydrogène ($Hg^2Cl = 236$). La théorie atomique conduisant à une densité théorique double de celle que donne l'expérience, M. Odling a, le premier, supposé qu'à cette température le calomel n'existait plus, mais qu'il se dédoublait en un mélange à volumes égaux de vapeurs de mercure et de sublimé corrosif ($Hg + HgCl$).

M. Odling trouvait une confirmation de son hypothèse dans ce fait qu'une lame d'or, plongée dans la vapeur de calomel se trouve blanchie par le mercure en même temps qu'elle se recouvre d'un dépôt contenant du bichlorure. Vers la même époque (1864), M. Erlenmeyer arrivait à la même conclusion par une expérience différente.

En chauffant longtemps du calomel dans un tube de verre dur, il avait obtenu des globules de mercure condensés sur les parties froides des parois. D'après lui, cette expérience était même plus concluante que celle de M. Odling, car on ne pouvait lui objecter que l'affinité du mercure pour l'or avait pu décomposer le protochlorure. A la même époque, M. H. Debray trouvait qu'une lame d'or, placée dans l'intérieur d'un ballon à densité où l'on volatilise le calomel, comme s'il s'agissait d'en prendre la densité de vapeurs, n'éprouvait aucune amalgamation. Il en avait conclu que le calomel ne se dissociait pas, croyant, comme tous les chimistes à cette époque, à une grande stabilité de l'amalgame d'or.

Plus tard, M. Lebel ayant démontré qu'une lame d'or préalablement blanchie par du mercure, perd tout son métal quand on la maintient à la température de 440°, il est devenu manifeste que cette stabilité était beaucoup moins grande qu'on ne le supposait jusqu'alors. Toutefois il n'était nullement démontré que la lame d'or ne pouvait blanchir dans une atmosphère où le mercure existerait à une pression notable. Il était donc nécessaire, en présence d'affirmations et de résultats contradictoires, de soumettre chaque expérience à un examen approfondi pour bien en déterminer la valeur au point de vue de l'hypothèse de M. Odling.

M. H. Debray a démontré : 1° que l'expérience d'Erlenmeyer s'explique par cette circonstance inconnue alors, d'une action des alcalis du verre sur la vapeur de calomel fortement chauffée; on comprend pourquoi ce chimiste ob-

[1] *Calomel*.
Debray. *Comptes Rendus*, LXVI, p. 1339; LYXXIII, année 1876.
Erlenmeyer. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, année 1864, p. 124.

tenait d'autant plus de mercure qu'il chauffait plus longtemps et plus fortement la vapeur de calomel au contact du verre.

L'hypothèse d'une dissociation du calomel ne pourrait évidemment, en aucun cas, expliquer l'apparition du mercure dans les parties froides du tube, où la vapeur de mercure et de bichlorure se combinent pour reformer le calomel.

2° Une lame d'or ne blanchit même pas à 440° dans la vapeur de mercure sous la pression atmosphérique, et par conséquent elle ne peut servir à manifester la dissociation du calomel, puisque cette dissociation, fût-elle complète, le mélange de sublimé corrosif et de vapeur mercurielle ne contiendrait celle-ci qu'à la pression d'une demi-atmosphère.

L'expérience d'Odling ne peut donc s'expliquer que par l'action du verre sur le calomel et par la condensation du mercure formé sur une partie froide de la lame d'or, qui n'était que partiellement plongée dans la vapeur du calomel.

3° Le calomel éprouve néanmoins une dissociation partielle ou complète. Si l'on plonge, dans un tube de platine contenant de la vapeur de calomel à 400°, un tube d'argent doré dans lequel circule un courant d'eau froide pour en empêcher l'échauffement, on obtient sur l'or un dépôt grisâtre contenant du mercure extrêmement divisé, mélange de bichlorure et de protochlorure.

M. Lebel avait constaté un dépôt analogue sur une tige froide qu'il plongeait brusquement dans la vapeur et qu'il en retirait rapidement.

Il est donc démontré par ces expériences, et non par celles d'Odling et d'Erlenmeyer, que le calomel se dissocie en se sublimant. Mais cette dissociation est-elle complète comme le veut la théorie atomique, ou est-elle seulement partielle, c'est ce qu'aucune des expériences précitées ne peut établir d'une façon indiscutable. Il ne résulte pas en effet, de ce que le tube refroidi plongé dans la vapeur de calomel se recouvre d'un dépôt riche en calomel, que cette substance n'est que partiellement dissociée. Le tube refroidi, plongé brusquement dans la vapeur, la saisit dans l'état où elle est, mais cet état se modifie instantanément. Entre le tube qui reste froid et les parties chaudes de la vapeur, il s'établit une zone de température variable et décroissante à mesure que l'on s'approche du tube; la dissociation pourrait donc être totale dans les parties les plus chaudes, et insignifiante ou même nulle contre le tube. Ce n'est qu'au début de l'expérience que le mercure se manifeste.

Nous avons discuté avec détails toutes ces expériences pour montrer combien il est délicat d'arriver dans cet ordre de phénomènes à une conclusion expérimentale indiscutable.

NOTE V

Appareils et méthodes calorimétriques.

Les données numériques, relatives aux quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques, ont acquis un grand intérêt depuis les remarquables travaux de thermochimie publiés par M. Berthelot dans ces dernières années. Nous croyons devoir décrire ici sommairement les principaux appareils employés par M. Berthelot, appareils qui se trouvent maintenant dans tous les laboratoires et dont le maniement est si simple, renvoyant pour plus de détails à l'*Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie*, du savant professeur au Collège de France.

La méthode du calorimètre à eau a été exclusivement employée par M. Berthelot.

Nous supposerons en premier lieu qu'il s'agit d'effectuer une réaction par voie humide, le mélange de deux dissolutions par exemple.

Appareils calorimétriques ordinaires. — La figure 177 représente une coupe verticale du calorimètre et de ses enceintes :

G calorimètre de platine,
E enceinte en laiton mince argentée intérieurement,
A enceinte annulaire remplie d'eau,
0 thermomètre calorimétrique.

Le calorimètre proprement dit est un vase cylindrique en platine dont la capacité est ordinairement de 600^{cc}, 1 litre ou même 2 litres. La chaleur spécifique du platine étant 0,0324, un calorimètre de 600^{cc}, pesant 146^{g},41, vaudra en eau 4^{g},68, un vase de 1 litre du poids de 204^{g},6 vaudra 6^{g},55 d'eau, c'est-à-dire $\frac{1}{100}$ tout au plus du poids total du liquide qui remplirait le calorimètre. L'inaltérabilité du platine pour la plupart des liquides que l'on peut avoir à employer rend ce métal très précieux et de plus il se met rapidement en équilibre de température avec le liquide. On peut, dans quelques cas parti-

culiers, employer des vases minces en verre de Bohême, mais l'équivalent en eau est beaucoup plus élevé que pour les vases de platine, et le verre est mauvais conducteur.

La première enceinte, en laiton argenté, a pour but de diminuer autant que possible le rayonnement. L'enceinte annulaire, protégée par un feutre épais, renferme de 10 à 40 litres d'eau, et la température de cette eau ne varie pas sensiblement pendant toute la durée d'une expérience de 10 à 15 minutes. L'enceinte vers laquelle se fait le rayonnement est ainsi maintenue à tempé-

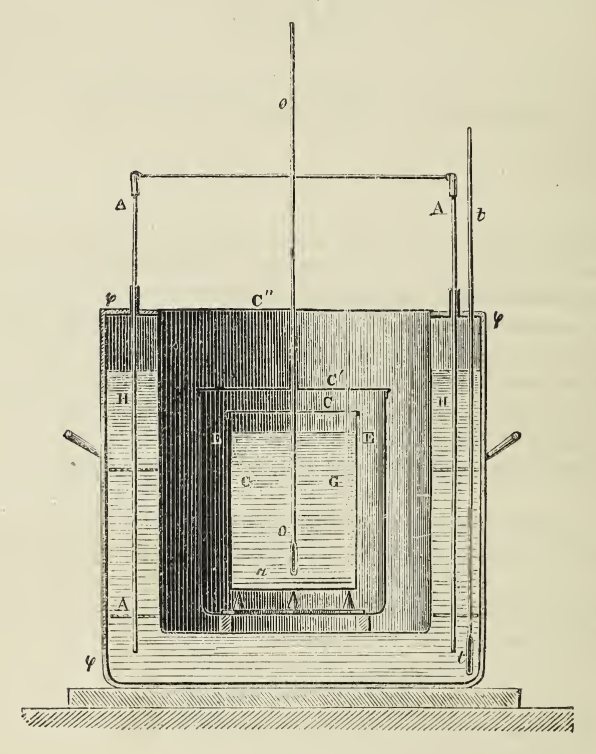


Fig. 177.

rature constante ; de plus, le calorimètre se trouve protégé contre les causes de réchauffement tenant à la présence de l'opérateur.

Les thermomètres calorimétriques sont à échelle centigrade et construits avec une extrême perfection par M. Baudin Ces thermomètres sont à longue tige, ne comprenant pas plus d'une dizaine de degrés. Supposons un thermomètre devant donner des indications entre 10° et 20°. Le 0° est tracé à la partie inférieure de la tige; un peu au-dessus du trait celle-ci présente un renflement dans lequel se logera le mercure, pour toutes les dilatations de ce liquide comprises entre 0° et la température inférieure que l'instrument doit indiquer, 10° par exemple ; à la partie supérieure, la tige porte un nouveau ren-

flement destiné à recevoir le mercure si la température s'élève au-dessus de 20°. Chaque degré est divisé en cinquantièmes de degré, et comme on peut, avec de l'habitude, partager chaque division en 4 parties égales, on peut évaluer ainsi le $\frac{1}{200}$ de degré.

Le réservoir cylindrique des thermomètres est en verre mince, afin que le mercure se mette rapidement en équilibre de température avec le liquide dans lequel il est immergé. Chaque instrument porte, gravé sur son enveloppe, le poids de la cuvette cylindrique, le poids du mercure, et le poids du verre de la tige, afin de permettre de calculer les équivalents en eau de ses diverses parties.

Comme il est le plus souvent nécessaire de déterminer simultanément les températures de deux liquides à mélanger, il est indispensable d'avoir deux thermomètres, aussi identiques que possible, fonctionnant dans le même intervalle de température et soigneusement comparés.

Le thermomètre servira en même temps d'agitateur.

Marche d'une opération. — Nous prendrons comme exemple une réaction simple, la saturation d'une base dissoute par un acide dissous.

Les dissolutions sont faites en général de telle sorte qu'un équivalent de la substance soit dilué dans 2 litres d'eau. Elles sont contenues dans des flacons de 4 à 6 litres et doivent être placées quelques jours à l'avance dans la salle où l'on opère. Les liquides sont mesurés avec des flacons jaugés; on se sert à cet effet de fioles à fond plat, en verre mince, dont le col est rodé et le trait de jauge doit être tracé à la base du col; il est indispensable d'avoir deux fioles de même capacité.

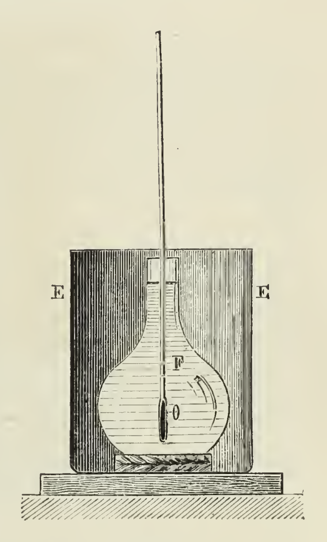


Fig. 178.

On verse dans un calorimètre de platine de 600 centimètres cubes, 500^{cc} de la solution de soude et on agite avec un thermomètre calorimétrique dont on suit la marche de minute en minute; on a mesuré d'autre part dans une fiole 500^{cc} d'une solution d'acide chlorhydrique à 1/2 équivalent par litre, et on place le vase sur un valet de paille au fond d'une enceinte en laiton argentée intérieurement, disposée non loin du calorimètre (fig. 178). Un second thermomètre plongé dans cette fiole sert à agiter le liquide; lorsque plusieurs lectures ont montré que les deux températures sont sensiblement stationnaires, on effectue les lectures. Soit pour la soude :

$$t = 11^{\circ},10,$$

et pour l'acide chlorhydrique :

$$t = 11^{\circ},14.$$

Puis saisissant le col du ballon avec une pince en bois, on verse rapidement la solution chlorhydrique dans le calorimètre et on agite avec le thermomètre. Le maximum de température est atteint en moins de 30 secondes et persiste pendant plus d'une minute. On observe

$$T = 14^{\circ},51.$$

Soient P l'équivalent en eau du calorimètre et du thermomètre.
pc l'équivalent en eau de la solution de soude,
$p'c'$ — — d'acide,
c'' la chaleur spécifique de la solution de sel marin.

S'il n'y avait pas eu réaction, la température du mélange, la température moyenne eût été calculée par la relation

$$(P + pc)(\theta - t) = p'c'(t' - \theta).$$

Mais puisque la température finale du mélange est T, au lieu d'être θ, la variation

$$\Delta t = T - \theta.$$

doit être attribuée à la réaction chimique.

Écrivons que la quantité de chaleur C dégagée dans la réaction a servi à élever de Δt la masse liquide, le calorimètre et le thermomètre

$$C = (T - \theta)\left[P + (p + p')c''\right].$$

Il semble donc qu'il soit indispensable pour calculer C de connaître les chaleurs spécifiques c, c' et c'', et puisque nous avons mesuré des volumes tandis que les poids p et p' entrent dans la relation, la connaissance des densités des deux dissolutions paraît nécessaire.

On peut se dispenser cependant de ces déterminations préliminaires. — Remarquons en effet que, pour les dissolutions salines très étendues, les chaleurs spécifiques sont très voisines de l'unité, mais un peu inférieures, tandis que les densités sont peu supérieures à l'unité.

Pour la soude par exemple, d'après les déterminations de M. Thomsen, on a

$$d = 1,023$$
$$c = 0,970.$$

Pour un volume de la solution égale à l'unité, on a donc

$$pc = 1,023 \times 0,970 = 0,992.$$

Le volume 1 de la solution pour une élévation de température de 1° absorbe donc $0^{cal},992$, soit 1 calorie, et 300 centimètres cubes valent en eau $297^{gr},6$ ou plus simplement 300 grammes.

La substitution du volume à l'équivalent en eau permet d'abréger les calculs. On aurait, P ayant dans le cas actuel la valeur $5^{gr},7$:

$$\theta = \frac{(300 + 5{,}7)\ 11{,}10 + 300 \times 11{,}14}{605{,}7} = 11^{\circ}{,}12$$

ou même simplement :

$$\theta = \frac{300 \times 11{,}10 + 300 \times 11{,}14}{600} = \frac{11{,}10 + 11{,}14}{2} = 11^{\circ}{,}12.$$

C'est exactement le nombre que l'on aurait obtenu en effectuant le calcul complet.

Pour le calcul de la chaleur dégagée, on aurait de même :

$$C = (14{,}51 - 11{,}12)\ (600 + 5{,}7) = 605{,}7 \times 3{,}39$$
$$C = 2055^{cal}.$$

La chaleur dégagée devant être rapportée à l'équivalent et les solutions étant à $\frac{1}{2}$ équivalent par litre, il faudra, puisque nous avons opéré sur 300 centimètres cubes, multiplier le nombre obtenu par le rapport $\frac{20}{3}$:

$$\frac{20}{3} \times 2055 = 13\,700^{cal}$$

ou en grandes calories, $13^{c},7$.



Fig. 179.

Dans l'expérience actuelle, où l'équilibre de température a été atteint en moins de 30 secondes, il n'y avait pas à effectuer de corrections. Si l'opération est de plus longue durée, on appliquera soit les méthodes de corrections de Regnault, soit pour des opérations durant une demi-heure, une heure ou plus, un système de corrections dû à M. Berthelot, et que l'on trouvera décrit dans l'*Essai de mécanique chimique*, tome I, page 208.

Dissolution d'un corps solide. — Soit à déterminer la chaleur de dissolution d'un sel dans l'eau. Le sel réduit en poudre très fine et tamisé, est pesé dans un petit tube de verre. On en prend la température approchée à l'aide d'un thermomètre placé à côté du tube. Cette température n'est pas connue avec certitude, mais il suffit qu'elle diffère peu de celle de l'eau du calorimètre pour que, vu le poids peu élevé du sel (10 grammes par exemple), comparé au poids de l'eau du calorimètre (500 à 600 grammes), l'erreur soit négligeable. On fait tomber le sel dans l'eau, dont on a noté la température, et on facilite la dissolution avec un écraseur en platine (fig. 179).

On tient compte dans le calcul final de l'équivalent en eau de ce dernier.

Réaction d'un gaz sur un liquide. — Pour faire agir un gaz sur un liquide, on introduit ce dernier dans une fiole à fond plat en verre mince. Le gaz arrive en t (fig. 180), sort en s; θ est le thermomètre calorimétrique.

La pesée du ballon après l'expérience permet de connaître le poids du gaz

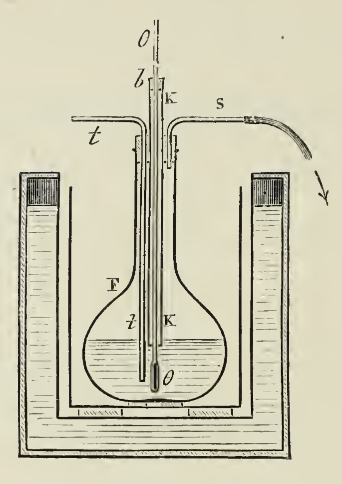


Fig. 180.

dissous. C'est en opérant ainsi que l'on étudiera, par exemple, la dissolution du chlore dans l'eau ou dans une dissolution alcaline étendue, l'oxydation de l'acide arsénieux par l'ozone, cette dernière expérience permettant de calculer la chaleur de décomposition de cette substance.

Combustions vives. — L'étude de la chaleur dégagée dans les combustions vives exige des appareils spéciaux. La réaction chimique (combinaison de deux gaz, combinaison d'un gaz et d'un corps solide) doit être effectuée au sein d'une chambre à combustion, plongée dans l'eau d'un calorimètre de platine de 1 à 2 litres suivant ses dimensions; les gaz en excès ou les produits gazeux de la réaction circulent dans un long serpentin assez lentement pour que leur température puisse être regardée, à leur sortie, comme égale à celle de l'eau.

M. Berthelot se sert à cet effet d'une chambre à combustion en verre mince C (fig. 181) portant à sa partie supérieure, suivant l'usage auquel on la destine, une ou deux tubulures.

S'agit-il de déterminer la chaleur de combustion du soufre, on fait arriver par le tube $t't'$ l'oxygène sec; un poids donné de soufre pur, qui doit brûler sans laisser de cendres, est placé dans un petit creuset de biscuit r soutenu par un fil de platine f. Par le tube T que porte le bouchon B de la tubulure centrale, on fait tomber un très petit fragment de charbon incandescent, des-

tiné à enflammer le soufre. Deux petites rondelles de mica *mm* protègent le bouchon. L'acide sulfureux produit peut être recueilli dans une solution alcaline et pesé, de façon à s'assurer que le soufre a été transformé complètement en acide sulfureux ; si les gaz étaient humides, il se condenserait sur les parois de la chambre de l'acide sulfurique, circonstance qu'il importe d'éviter soigneusement.

La chaleur dégagée par la combustion du soufre est employée à échauffer les

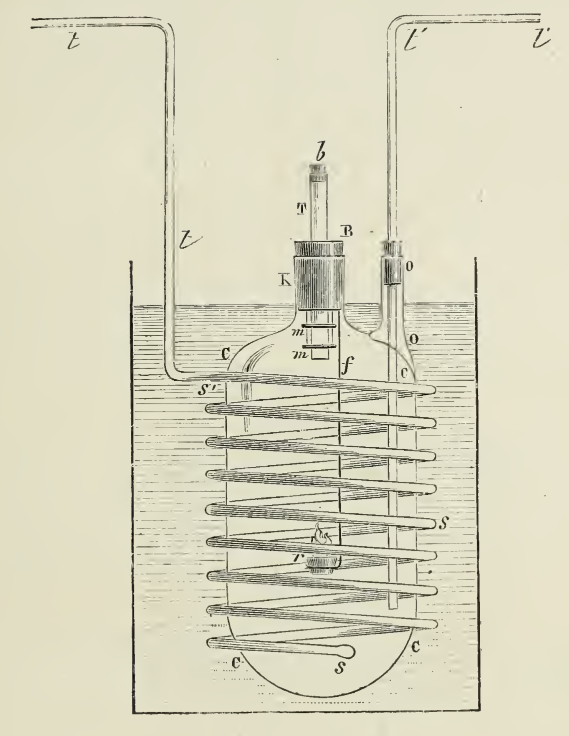


Fig. 181.

parois de la chambre, l'eau et le calorimètre. On connaît l'équivalent en eau de la chambre et du vase de platine, le poids d'eau que contient ce dernier ; on effectue les corrections dues au refroidissement qui ne sont plus négligeables ici, l'expérience pour la combustion de $0^{gr},8$ à $0^{gr},9$ de soufre durant de 10 à 12 minutes, et l'on calcule la chaleur de combinaison rapportée à l'équivalent. Pour la réaction :

$$S + O^2 = SO^2,$$

M. Berthelot a obtenu le nombre $+ 34^{cal},35$, en moyenne.

La combinaison de deux gaz, oxyde de carbone et oxygène, hydrogène

et chlore s'obtiendra en faisant arriver les deux gaz au sein de la chambre à combustion par deux tubes concentriques, disposés comme un chalumeau oxyhydrique. Les tubes de verre sont terminés inférieurement par des lames minces de platine. Une pince à caoutchouc permet de régler l'écoulement de l'oxyde de carbone ou du chlore.

Si la combustion produit de l'eau, celle-ci se condense en majeure partie dans la chambre en verre, et les dernières traces de vapeur seront arrêtées par un tube à chlorure de calcium taré. Une pesée permettra donc de connaître facilement le poids des gaz brûlés. Si c'est de l'acide carbonique qui prend naissance, il sera absorbé par une solution alcaline contenue dans un tube à boule de Liebig et par de la potasse solide ; s'il se forme de l'acide chlorhydrique, ce gaz sera absorbé par une solution de nitrate d'argent.

L'emploi des chambres à combustion en verre est avantageux. Favre et Silbermann s'étaient servi, pour étudier les combustions vives, de chambres à combustion métalliques. Les diverses pièces des chambres métalliques doivent être soigneusement ajustées, ce qui nécessite qu'on leur donne une épaisseur notable ; leur poids est alors considérable, et l'inconvénient que présente l'emploi du verre, dont la chaleur spécifique est assez élevée, se trouve par là compensé. Les chambres en verre sont peu coûteuses, et on peut leur donner telle dimension ou telle disposition nécessitée par l'expérience particulière à laquelle on les destine, et il est facile, à travers les parois, de suivre la marche de la combustion.

Chaleurs spécifiques. Changements d'état. — A ces appareils qui permettent d'exécuter les deux genres principaux de réactions chimiques (réactions par voie humide, réactions par voie sèche), il faut en ajouter quelques autres pour la détermination des chaleurs spécifiques ou des changements d'état.

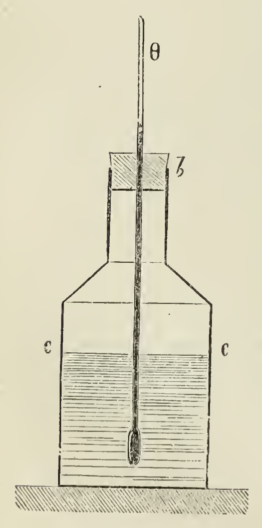


Fig. 182.

Pour déterminer la chaleur spécifique des liquides, M. Berthelot se sert d'une bouteille en platine mince de 50 à 100^{cc}, renfermant le liquide et dans laquelle plonge un thermomètre (fig. 182). Le liquide ayant été porté, dans une étuve, à 90 ou 95 degrés, on plonge la bouteille, en la tenant par la tige du thermomètre, dans l'eau du calorimètre et on agite jusqu'à ce que la différence entre les indications du thermomètre intérieur et du thermomètre calorimétrique placé dans l'eau du calorimètre, soit inférieure à 1 degré. On enlève la bouteille, on suit la marche du refroidissement, et le calcul se fait en écrivant que la chaleur perdue d'un côté est gagnée de l'autre.

Pour étudier la chaleur de vaporisation d'un liquide, M. Berthelot a disposé un appareil très simple, en verre, permettant d'opérer sur de petites quantités de matière et sur des vapeurs sèches. La figure 183 représente l'appareil en expérience. Le liquide a été introduit dans la fiole de verre FK et est porté à

l'ébullition à l'aide d'une couronne de gaz *ll*. Lorsque le liquide est chauffé, les vapeurs se condensent à la partie supérieure de l'appareil, puis pénètrent dans le tube T et viennent se condenser dans le serpentin *s*R, et l'on distille ainsi le liquide jusqu'à ce que l'eau du calorimètre se soit élevée de 4 à 5 degrés. Un écran formé de deux feuilles de carton mince et une toile métallique *nn* protègent l'eau du calorimètre contre l'action directe de la lampe à gaz.

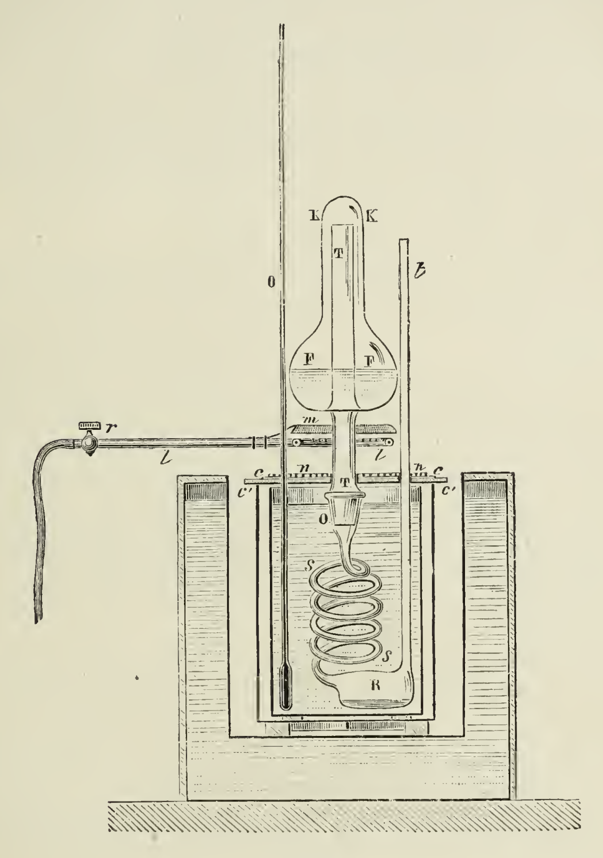


Fig. 183.

Pour effectuer les corrections relatives à la conductibilité et au rayonnement, on suit la marche du thermomètre à partir du moment où la lampe est allumée jusqu'au moment où l'ébullition se produit; puis, la lampe étant éteinte, on observe de nouveau le thermomètre de minute en minute. Le poids du liquide vaporisé est donné par la pesée de la fiole et celle du serpentin.

Calcul des réactions indirectes. — La combinaison de l'hydrogène et de

l'oxygène, du chlore et de l'hydrogène, la combustion du soufre, la saturation d'un acide par une base, sont des réactions que l'on mesure directement au sein du calorimètre. Cette méthode directe est avantageuse à employer, car elle n'exige la connaissance d'aucune autre quantité de chaleur préalablement déterminée.

Mais cette méthode ne peut être appliquée que dans un petit nombre de cas. Le plus souvent on déduit par le calcul la chaleur dégagée dans une réaction de phénomènes thermiques observés dans une réaction plus complexe. Le calcul de ces réactions repose sur le principe suivant, dit *principe de l'état initial et de l'état final :*

Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

Cet énoncé est celui du principe des forces vives, en admettant qu'il y ait équivalence entre les quantités de chaleur et les travaux moléculaires dus aux réactions chimiques.

En partant d'un même état initial, on déterminera deux cycles de réactions aboutissant à un même état final, et l'on exprimera, en tenant compte de toutes les transformations physiques ou chimiques, subies par les composants ou les composés, que la somme algébrique des quantités de chaleur dégagées est identique. Si une des transformations intermédiaires est inconnue, elle pourra être, par cela même, calculée. Prenons quelques cas particuliers.

1° *La chaleur absorbée dans la décomposition d'un corps est égale à la chaleur dégagée lors de la formation du même composé et inversement.*

Ici le système initial est identique au système final; la somme algébrique des transformations doit être nulle.

La décomposition de l'eau oxygénée en eau liquide et oxygène, observée au calorimètre, est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+ 11^{cal},0$. Nous écrirons :

$$HO + O = HO^2 \; \dots\dots\dots\dots \; - 11^{cal},0$$

2° *La quantité de chaleur dégagée dans une série de transformations physiques et chimiques est la somme des quantités de chaleur dégagées dans chaque transformation.*

Soit à déterminer la chaleur de formation de l'eau oxygénée à partir de ses deux composants, réaction qui ne peut être déterminée directement.

Posons :

$$H + O^2 = HO^2 \; \dots\dots\dots\dots \; x$$

d'autre part :

$H + O = HO$ liq.	$+ 34^{cal},5$
$HO + O = HO^2$	$- 11^{cal},0$
	$+ 23^{cal},5$

On a donc :

$$x = 23^{cal},5.$$

Le système initial est formé ici des composants H et O^2, le système final est l'eau oxygénée.

C'est par un raisonnement du même genre que nous établirons une relation entre les quantités de chaleur dégagées par une même réaction effectuée à deux températures différentes.

Prenons comme *état initial* les composants à la température t, comme *état final* les composés à la température T. Soient Q_T la chaleur de combinaison à la température T, Q_t la chaleur de combinaison à la température t, A la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer les composés de t à T, B la même quantité pour les composants.

1re MARCHE.

On effectue la réaction à t^0 ce qui dégage	Q_t
On porte les composés à T^0.	$-$ A

2e MARCHE.

On porte les composants de t à T.	$-$ B
On effectue la réaction à T^0.	Q_T

De là :

$$Q_t - A = Q_T - B$$
$$Q_T = Q_t - (A - B).$$

Si dans l'intervalle $T - t$ il n'y a pas de changement d'état, et si c et C sont les chaleurs spécifiques moléculaires des composants et des composés, on écrira :

$$Q_T = Q_t - (T - t)(\Sigma C - \Sigma c).$$

C'est pour les liquides que les variations sont le plus sensibles. Ainsi, le dégagement de chaleur qui accompagne la saturation d'une base dissoute par un acide dissous, une double décomposition effectuée entre deux sels dissous, même lorsqu'il y a formation d'un précipité, change notablement avec la température. Il peut arriver même qu'il y ait *inversion*, c'est-à-dire qu'à un dégagement de chaleur succède, à partir d'une certaine température, une absorption de chaleur. Soit, par exemple, la précipitation du sulfate de strontiane effectuée d'après la réaction :

$$\underset{\text{dissous}}{S^2O^8Na^2} + \underset{\text{dissous}}{2SrCl} = S^2O^8Sr^2 + \underset{\text{dissous.}}{2NaCl}$$

on a :

A $+ 13^0,9$	$+ 0^{cal},08$
$+ 15^0$ environ.	0
$+ 23^0,7$.	$- 0^{cal},280$

Mais si les réactions sont effectuées entre corps *gazeux* ou corps *solides*, les variations sont à peine sensibles. La réaction ci-dessus, effectuée entre tous les corps pris à l'état solide, eût été accompagnée des dégagements de chaleur suivants :

A 0°	$+5^{cal},70$
100°	$+5^{cal},74$

On peut se rendre compte, lorsque les corps réagissants et les produits de la réaction sont gazeux, de ce fait que la chaleur de combinaison doit varier peu avec la température. Lorsque les gaz sont simples ou qu'ils sont formés à volumes égaux et sans condensation, les expériences de Regnault ont montré qu'ils ont même chaleur spécifique *sous le même volume*. Il en résulte que la chaleur spécifique *moléculaire* des gaz composés sans condensation est égale à la somme des chaleurs spécifiques moléculaires des gaz simples qui les composent.

On a, en effet, pour les *chaleurs spécifiques moléculaires :*

GAZ SIMPLES.	
$O^4 = 32$ ($22^l,32$)	6,95
$Az^2 = 28$	6,83
$H^2 = 2$	6,82
GAZ COMPOSÉS.	
$AzO^2 = 30$	6,95
$HCl = 36,5$	6,75
$= 28$	6,86

Il résulte de là que le terme $\Sigma C - \Sigma c$ est nul et que :

$$Q_T = Q_t.$$

Mais ceci n'aurait plus lieu si la combinaison était accompagnée d'une condensation.

[illegible] d'ailleurs facile, lorsqu'une réaction est effectuée entre des composants pris à un certain état physique, de calculer le phénomène thermique qui accompagnerait la même réaction s'effectuant entre les mêmes substances prises à un état physique différent. Ainsi, une réaction que nous supposons s'effectuer entre corps solides est une réaction fictive que l'on déduit facilement de la même réaction effectuée entre corps dissous. Soit, par exemple, à calculer la formation de l'*acétate neutre de potasse* à partir des composants solides :

$$KO,HO + C^4H^4O^4 = KO,C^4H^3O^3 + H^2O^2.$$

État initial : acide acétique *solide*,
potasse *solide*.
État final : acétate de potasse *solide*,
eau *solide*.

Nous aurons les deux cycles suivants :

1er CYCLE.

$KO,HO + C^4H^4O^4$ solides dégagent	x

2e CYCLE.

KO,HO solide est dissous dans l'eau.	a
$C^4H^4O^4$ — —	b
Saturation de la base dissoute par l'acide dissous.	c
Le sel dissous est ramené à l'état solide (chaleur de dissolution d pris en signe contraire.	$-d$
L'eau est solidifiée e chaleur de fusion pour H^2O^2)	$-e$

d'où :

$$x = a + b + c - d - e.$$

Toutes ces quantités, a, b, c, d et e sont connues par des expériences antérieures.

3° *Si deux séries de transformations identiques ont pour point de départ des états initiaux différents pour aboutir à un même état final, la différence des effets thermiques est égale à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée pour passer d'un état initial à l'autre.*

Oxydons un même poids d'acide arsénieux avec 24 grammes d'ozone ou avec 8 grammes d'oxygène (94), la différence des effets thermiques ($+ 14^{cal},8$) représente la chaleur abandonnée par la destruction de 24 grammes d'ozone et par conséquent, on en déduit :

$$O^2 + O = (O^3). \ldots \quad -14^{cal},8.$$

La formation de l'ammoniaque ne peut être obtenue par la combinaison directe des éléments, mais nous pouvons brûler l'ammoniaque :

$$O^3 + AzH^3 \text{ gaz} = Az + 3HO \text{ liquide.}$$

Prenons comme état initial les trois gaz : Az, H^3 et O^3 et, comme état final, l'azote libre et l'eau liquide :

1er CYCLE.

$Az + H^3$.	x
$AzH^3 + O^3$.	$+ 91^{cal},3$

2e CYCLE.

$Az + H^3 + O^3 = Az + H^3O^3$ liquide	$+ 103^{cal},5$

$$x = 103,5 - 91,3 = 12^{cal},2.$$

C'est de la même manière que l'on calculera la chaleur de formation des composés organiques à partir des éléments.

Soit à calculer la chaleur de formation de l'éthylène C^4H^4. Nous ne pouvons

combiner directement l'hydrogène et le carbone au sein du calorimètre, mais nous pouvons brûler l'éthylène à pression constante; la réaction

$$C^4H^4 + 12O = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 \text{ liquide}$$

est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 341cal,4.

On a d'autre part :

$C^4 + O^8 = 2C^2O^4$	188cal,0
$H^4 + O^4 = 2H^2O^2$ liquide.	138 ,0
	326cal,0

La différence 326cal,0 — 341cal,4 = — 15cal,4 représente la chaleur de formation de l'éthylène à partir des éléments (carbone, diamant et hydrogène).

ADDITIONS

ACIDE HYPOAZOTEUX

(page 165).

(166 *bis*). Les azotates alcalins dissous sont facilement ramenés à l'état d'azotite par l'amalgame de sodium. Mais la réduction peut aller plus loin, en présence d'un excès d'amalgame. Si à une dissolution refroidie d'azotate de soude, on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium, un dégagement abondant de bioxyde d'azote se produit lorsque la quantité de sodium ajoutée correspond à 2 équivalents de sodium pour 1 d'azotate, et l'effervescence s'arrête lorsque l'on a ajouté 4 équivalents de sodium. La dissolution contient alors une petite quantité d'un nouveau sel de soude que l'on met en évidence de la manière suivante :

La liqueur neutralisée par l'acide acétique donne, avec le nitrate d'argent, un précipité jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique étendus, inaltérable à la lumière. Ce précipité serait, d'après M. Divers [1], qui le premier l'a observé et étudié en 1871, le sel d'argent AzO^2Ag d'un acide *hypoazoteux* AgO^2H ou AzO,HO dont le protoxyde d'azote serait l'anhydride.

La réaction qui a donné naissance à cet acide se formulerait ainsi :

$$AzO^6Na + 2H^2 = AzO^2Na + 2H^2O^2.$$

Pour isoler l'*acide hypoazoteux*, on délaye dans l'eau le sel d'argent, et on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu en quantité équivalente. On filtre pour séparer le chlorure d'argent et l'on obtient un liquide fortement acide qui réduit le permanganate de potasse et décolore la solution d'iode. Mais ce

[1] *Journal of the Chemical Society*, XXIV p. 484 et *Bull. de la Soc. chimique*, XV, p. 176.

liquide est fort instable, il se détruit peu à peu à la température ordinaire, plus rapidement sous l'action de la chaleur, avec dégagement de protoxyde d'azote, et le liquide retient une petite quantité d'acide azotique.

MM. Berthelot et Ogier, qui ont repris dans ces derniers temps l'étude du sel d'argent obtenu par M. Divers, lui attribuent une formule différente.

Pour obtenir le sel pur, il est nécessaire de le redissoudre dans l'acide azotique étendu et de le précipiter de nouveau en saturant exactement l'acide par l'ammoniaque. La composition du sel desséché dans le vide, à la température ordinaire et à l'obscurité, est représentée plus exactement par la formule $Az^2O^5Ag^2$ que par la formule AzO^2Ag que lui attribuait M. Divers.

L'acide hypoazoteux serait représenté par la formule $Az^2O^3,2HO$; ce serait un acide bibasique dont l'anhydride serait un sesquioxyde d'azote Az^2O^3.

La décomposition par l'eau de l'acide dissous se formulerait alors de la façon suivante :

$$4(Az^2O^3,2HO) = 7AzO + AzO^5,HO + 7HO.$$

Le brome transforme le sel d'argent en bromure et la réaction

$$Az^2O^5Ag^2 + 7HO + 7Br = 2AzO^6H + 5HBr + 2AgBr$$

qui exigerait pour chaque équivalent d'argent l'emploi de 3,5 équivalents de brome, s'accorde bien avec les résultats de l'expérience.

L'acide hypoazoteux dissous est formé, à partir des éléments, comme les autres composés oxygénés de l'azote, avec absorption de chaleur :

$$Az^2 + O^3 + \text{eau} = Az^2O^3 \text{ étendu} \quad \ldots\ldots\ldots \quad -38^{cal},6.$$

La transformation en acide azotique dissous est accompagnée d'un dégagement de chaleur presque identique à celui que l'on observe avec l'acide azoteux :

$$Az^2O^3 \text{ étendu} + O^7 + 2HO = 2(AzO^6H) \text{ étendu} \quad \ldots\ldots \quad +67^{cal},2$$
$$2AzO^3 \text{ étendu} + O^4 + 2HO = 2(AzO^6H) \quad \ldots\ldots\ldots \quad +37^{cal},0$$

Pour chaque équivalent d'oxygène fixé, le dégagement de chaleur est en effet de $9^{cal},6$ dans le premier cas, de $9^{cal},5$ dans le second.

En admettant pour l'acide hypoazoteux la formule que lui attribuent MM. Berthelot et Ogier, la série des acides hydratés de l'azote serait donc ainsi constituée :

Acide hypoazoteux	$Az^2O^5H^2$
Acide azoteux	AzO^4H
Acide azotique	AzO^6H.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE

(page 218).

220. L'acide métaphosphorique fondu dissout avec la plus grande facilité les sesquioxydes métalliques avec lesquels il forme des combinaisons cristallisées dont la formule générale est

$$M^2O^3,3PhO^5.$$

Ces phosphates sont insolubles dans l'eau et dans les acides, ce qui permet de les isoler du dissolvant par l'action de l'eau bouillante. La cristallisation est tellement rapide qu'il suffit du contact de l'acide métaphosphorique fondu avec l'oxyde pour obtenir un produit cristallisé de composition constante.

Le phosphate d'alumine cristallise en cubes ; les phosphates de sesquioxydes de fer et de chrome sont orthorhombiques.

La silice même donne avec l'acide métaphosphorique une combinaison

$$Si^2O^4,2PhO^5$$

cristallisée en octaèdres réguliers. Il suffit pour l'obtenir d'ajouter à l'acide maintenu en fusion tranquille dans un creuset de platine de la silice provenant de la décomposition par l'eau du fluorure de silicium. La combinaison est immédiate si cet acide a été simplement desséché; elle est plus lente si la silice a été calcinée à température élevée.

La densité de ce phosphate de silice est 3,1 à 14°. Il raye le verre et fond sur la lame de platine chauffée au chalumeau en un verre incolore qui ne se dévitrifie pas par le refroidissement (Hautefeuille et Margottet).

ARSENIC

(page 292).

241 *bis*. *Modifications allotropiques*.

Comme le phosphore, l'arsenic présente des modifications allotropiques.

Lorsqu'on volatilise l'arsenic dans un courant d'hydrogène sec, il se dépose de l'arsenic cristallisé dans la partie du tube voisine des points chauffés, un peu plus loin une poudre grise et enfin dans les parties froides du tube une matière noire, vitreuse.

M. Bettendorff a obtenu cette modification vitreuse noire en faisant arriver la vapeur d'arsenic dans un tube chauffé à 220°. C'est cette même variété qui paraît se produire dans l'appareil de Marsh lorsqu'on décompose par la chaleur l'hydrogène arsénié. C'est à cet état également que se sépare l'arsenic toutes les fois qu'on réduit un de ses composés par voie humide à basse température (Engel).

La densité de la variété vitreuse est 4,710 à 14°, tandis que l'arsenic cristallisé a une densité de 5,727 à la même température. Chauffée à 360°, la variété

vitreuse se transforme brusquement en arsenic cristallisé avec un dégagement de chaleur suffisant pour volatiliser une partie de la matière (Bettendorff).

L'arsenic cristallisé ne se sublime pas dans un gaz inerte ou dans le vide à 360°; l'arsenic amorphe commence à se sublimer à 260° dans le vide, vers 280° à 310° dans un gaz inerte. Rapide au début, la vaporisation s'arrête au bout de quelques heures et le résidu n'est plus sublimable vers 360°; l'arsenic s'est donc, dans ces conditions, partiellement transformé en arsenic cristallisé de densité 5,7. La transformation de l'arsenic amorphe en arsenic cristallisé qui est rapide au-dessus de 360°, s'effectue donc déjà au-dessous de 310° par une action prolongée de la chaleur (Engel).

Si l'on compare les propriétés physiques de ces deux variétés d'arsenic résumées dans le tableau suivant, on sera conduit à les rapprocher des deux modifications du phosphore, le phosphore blanc et le phosphore rouge cristallisé :

Arsenic vitreux.	**Arsenic cristallisé.**
Noir ou gris foncé	Gris d'acier
D = 4,710 à 14°	D = 5,727 à 14°
	Rhomboèdres
Volatil vers 300°.	Non volatil au-dessous de 360°.

Ajoutons que la transformation de l'arsenic vitreux en arsenic cristallisé est accompagnée d'un dégagement de chaleur comme celle du phosphore blanc en phosphore rouge et que ce dernier, d'après Hittorff, cristallise en rhomboèdres comme l'arsenic.

ACIDE ARSÉNIEUX

(page 235).

246. La densité de vapeur de l'acide arsénieux a été trouvée égale à 13,85 par Mitscherlich, à la température de 571°; V. et C. Meyer ont obtenu un nombre très voisin à 1560°. L'équivalent 98 correspond par conséquent à 1 volume de vapeur, car pour obtenir le nombre 13,8 il faut multiplier la densité de l'hydrogène 0,069 pour le double de l'équivalent.

Le poids moléculaire de l'acide arsénieux (poids sous le volume 4 ou sous le même volume que H^2) correspondrait à la formule $As^4 O^6$.

SULFURES DE PHOSPHORE

(page 297).

Les combinaisons du soufre et du phosphore ont été soumises par M. Isambert à un nouvel examen. Il y a lieu de modifier ou de compléter comme il suit les paragraphes 331, 332, 333.

Sesquisulfure. — Nous avons indiqué le procédé de préparation du sesquisulfure employé par M. Lemoine et qui consiste à chauffer le soufre et le phosphore rouge en proportions convenables. Il convient de faire remarquer cependant que la combinaison peut être obtenue à l'aide du phosphore ordinaire,

mais qu'elle est très violente, et qu'elle doit être effectuée en modérant la réaction, soit comme M. Lemoine l'avait fait, par l'emploi d'un grand excès de phosphore, soit en opérant en présence d'une matière inerte, du sable par exemple, et c'est à ce dernier procédé que s'est arrêté M. Isambert.

Le phosphore et le soufre fondus ensemble à 100° ne se combinent pas; mais la réaction se produit à 130° avec une violente explosion. Pour éviter tout accident il convient d'opérer de la façon suivante :

On introduit dans une cornue tubulée, que traverse un courant d'acide carbonique, 31 gr. de phosphore bien desséché et 24 gr. de soufre grossièrement pulvérisé. On fond au bain-marie, on mélange intimement, puis on ajoute, par la tubulure qui amène l'acide carbonique, 110 gr. de sable blanc bien sec. Afin d'éviter d'introduire de l'air dans l'appareil, le sable doit être placé à l'avance dans un ballon tubulé que traverse le courant d'acide carbonique. On agite et on chauffe à feu nu; la combinaison a lieu et ne se propage que lentement vers les parties centrales. On sépare le sulfure de phosphore du sable par distillation.

Le sesquisulfure a comme densité 2,00 à + 11°. Il fond à 167° et bout à 380° environ. La densité de vapeur prise par la méthode de Meier est 7,90 à 440°. La densité calculée pour la formule Ph^2S^3 (2 vol.) est 7,62.

La chaleur de formation est de $18^{cal},4$. La transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge étant accompagnée d'un dégagement de chaleur voisin de 20^{cal}, la combinaison du phosphore rouge et du soufre ne doit pas pouvoir se faire directement, mais, comme le phosphore rouge et le soufre se combinent à 180°, et qu'à cette température la tension de transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire doit être assez élevée, on doit admettre qu'en chauffant du phosphore rouge et du soufre, il y a eu transformation préalable en vapeur de phosphore.

Si l'on fond du phosphore avec du sesquisulfure, on obtient un corps liquide à la température ordinaire. Il suffit d'ailleurs de laisser tomber sur un bâton de phosphore des fragments de sesquisulfure, pour déterminer la fusion aux points de contact des deux substances; c'est le même phénomène qui se produit lorsque l'on mélange du sel marin et de la glace. Un gramme de sesquisulfure liquéfie ainsi de 5 gr. à 7 gr. de phosphore. Cette propriété curieuse permet de se rendre compte de quelques faits observés par Berzélius et qui lui avaient fait admettre l'existence de sous-sulfures PhS et Ph^2S.

Lorsqu'on chauffe le liquide obtenu en faisant réagir du sesquisulfure sur un excès de phosphore, une partie du phosphore distille, puis une réaction brusque se produit, d'où résultent du sesquisulfure et un des sous-sulfures rouges de Berzélius. Mais cette matière n'est que du phosphore rouge retenant de petites quantités de sesquisulfure. En effet, si on lave au sulfure de carbone qui enlève du phosphore ordinaire et du sesquisulfure, le résidu solide renferme, suivant la durée des lavages, de 6 à 18 équivalents de phosphore pour 1 de soufre.

Si on distille dans le vide, à 100°, pendant plusieurs jours, des mélanges de soufre et de phosphore en proportion convenable pour obtenir les composés Ph^2S et PhS, on voit le phosphore distiller seul et il reste du soufre. Mais si on a distillé la matière obtenue en liquéfiant le phosphore par un équivalent de ses-

quisulfure ($Ph + Ph^2S^3$), mélange qui renferme le phosphore et le soufre dans les proportions convenables pour obtenir le protosulfure PhS, il reste un résidu de sesquisulfure.

Le protosulfure PhS et le sous-sulfure Ph^2S n'existent donc pas, suivant M. Isambert. Le premier est le résultat de la liquéfaction du phosphore par un quivalent de sesquisulfure, liquide qui peut d'ailleurs avoir des compositions très différentes, suivant les proportions des corps en présence. Quant au sous-sulfure Ph^2S, ce n'est que du phosphore rouge, qui résulte de la transformation partielle du phosphore, quand on chauffe à 130° du soufre avec un excès de phosphore.

BORE

(page 403)

En réduisant l'acide borique fondu par l'aluminium à température élevée dans des creusets en charbon de cornue ou en plombagine, Henri Sainte-Claire Deville et Wöhler [1] ont obtenu des produits cristallisés qu'ils ont décrits sous le nom de bore cristallisé ou *adamantin*, bien qu'ils fussent différents d'aspect et de composition.

La matière qui se produit le plus abondamment se présente sous la forme d'octaèdres quadratiques jaunes ou d'un brun plus ou moins foncé, et le vif éclat de ces cristaux, leur réfringence, leur dureté les rapprochaient du diamant. Ces cristaux renfermaient cependant des proportions variables de carbone et d'aluminium, substances qu'il était naturel, étant données les circonstances mêmes où la matière avait pris naissance, de considérer comme accidentelles, ou même de regarder comme formant avec le bore des mélanges isomorphiques. Ces cristaux étaient toujours accompagnés d'une matière noire douée d'un vif éclat et qui se rencontrait quelquefois en larges lamelles, transparentes seulement sous de très faibles épaisseurs. L'analyse d'un échantillon de cette substance n'accusait que la présence de 2,4 pour 100 de carbone.

En épuisant à plusieurs reprises l'action de l'acide borique en grand excès sur l'aluminium et à une température telle que l'acide borique fût rapidement volatilisé, Deville et Wölher obtenaient une masse caverneuse rouge-chocolat clair, hérissée de cristaux d'un très grand éclat et plus durs que les variétés précédentes. Mais ces cristaux étaient intimement unis à du corindon dont il était impossible de les débarrasser complètement pour les soumettre à l'analyse.

Enfin, à côté de ces produits, on trouve presque toujours des lamelles hexagonales jaunes, non transparentes, d'un borure d'aluminium BoAl, solubles dans les solutions alcalines concentrées et bouillantes.

M. Hampe [2] a repris l'étude des produits cristallisés, connus sous le nom de *bore adamantin*, et il a été amené à formuler des conclusions bien différentes de celles de H. Deville et Wöhler.

Les cristaux lamellaires noirs ne renferment pas de carbone, mais 17 p. 100

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), LII, p. 63.
[2] *Liebig's Annalen der Chemie*, CLXXXIII, p. 75.

d'aluminium et ils ont la composition d'un borure $AlBo^6$. On les obtient seuls lorsqu'on réduit l'acide borique par l'aluminium dans des creusets en terre réfractaire, à la température de fusion du fer. Leur densité est 2,5345 à 17°,2 et ils se dissolvent intégralement lorsqu'on les chauffe avec de l'acide nitrique. Ils cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

Quant aux cristaux quadratiques jaunes ou bruns, ils contiennent normalement du carbone (3,8 pour 100) et de l'aluminium (13 pour 100) : M. Hampe a trouvé la même composition à des échantillons provenant de préparations différentes et la proportion d'aluminium est trop élevée pour qu'on admette que la présence de cet élément n'est qu'accidentelle. La composition de ces cristaux serait représentée par la formule $C^2 Al^3 Bo^{24}$ ou, en les envisageant comme une combinaison de borure d'aluminium $Al Bo^6$ et d'un carbure de bore : $3Al Bo^6 + 2Bo^3C$. Les cristaux jaunes sont solubles à chaud dans l'acide nitrique : leur densité est 2,618 à 13°. Ils prennent naissance lorsque l'on réduit l'acide borique par l'aluminium dans des creusets de charbon ou de graphite, à une température bien supérieure à celle où se produisent les cristaux noirs que nous venons de signaler.

Si les travaux de H. Deville et Wöhler d'une part et ceux de M. Hampe de l'autre s'accordent pour établir la composition complexe des octaèdres quadratiques transparents (avec cette différence cependant que M. Hampe les regarde comme des composés définis de carbone, d'aluminium et de bore), il est un point sur lequel existe le désaccord le plus complet. Tandis que les cristaux noirs ne renfermeraient que du carbone comme élément étranger, d'après H. Deville et Wöhler, M. Hampe n'y trouve que de l'aluminium en proportion constante et n'y signale pas trace de carbone.

La contradiction n'est qu'apparente ; on a confondu en effet, d'après l'aspec extérieur, des substances bien différentes. A la température élevée à laquelle ils opéraient, en présence du carbone, Deville et Wöhler n'obtenaient qu'une petite quantité des grands cristaux lamellaires de borure $Al Bo^6$: dans certaines opérations, celles où les creusets ont été chauffés à la température la plus élevée, soutenue aussi longtemps que le permet la résistance d'une double enveloppe de plombagine, il n'est pas rare qu'ils fassent défaut. Mais, aux cristaux jaunes se trouvent accolés des cristaux noirs beaucoup plus petits que l'on réussit à obtenir d'ailleurs presque seuls lorsque l'on opère sur une petite quantité de matière et que l'on prolonge l'opération. Deville et Wöhler ont très probablement analysé cette matière et se sont servis pour la caractériser physiquement d'une des formes qui leur semblait la plus remarquable, l'aspect lamellaire que présentaient quelques cristaux. M. Hampe, au contraire, constatant que les grands cristaux noirs qu'il isolait à la pince ne renfermaient pas de carbone et se formaient surtout lorsqu'on n'élevait pas la température à son maximum, opérait, pour les obtenir en grande quantité, dans un creuset en terre, à une température bien inférieure à celle où les cristaux étudiés par Deville et Wöhler prenaient naissance.

Il est facile d'établir que les analyses de Deville et Wöhler et celles de M. Hampe ont porté sur des matières différentes (A. Joly)[1].

[1] *Comptes Rendus*, XCVII, p. 456. Août 1883.

Les cristaux de borure $AlBo^6$ et les octaèdres quadratiques jaunes et transparents se dissolvent dans l'acide nitrique chaud sans laisser de résidu sensible. Mais lorsqu'on attaque par ce réactif les cristaux obtenus à la température la plus élevée, soutenue aussi longtemps que le permet la résistance des creusets de plombagine, cristaux qui sont bruns ou noirs, la dissolution n'est plus que partielle Il reste, mélangés à une petite quantité de gangue alumineuse, de petits cristaux noirs ou plutôt gris d'acier, doués d'un très grand éclat métallique et d'une dureté excessive. Brûlés dans une atmosphère de chlore, ils laissent un résidu de charbon très divisé conservant la forme des cristaux attaqués, mais d'un noir velouté très éclatant, et il ne se forme qu'une très petite quantité de chlorures d'aluminium et de fer, provenant probablement de ce que les cristaux avaient été incomplètement débarrassés de borure d'aluminium ou de l'attaque d'une petite quantité de gangue par le chlore en présence du bore et du charbon. Le charbon résidu brûle au rouge sombre et il ne reste qu'une trace d'alumine blanche ou des parcelles de graphite. La proportion de carbone s'est élevée à 15,4 pour 100, correspondant à la composition d'un carbure de bore Bo^5C, pour des cristaux dont la densité était 2,552 à 17°.

Parmi les produits de réduction de l'acide borique par l'aluminium, nous trouvons donc :

1° Le borure $BoAl$, en lamelles hexagonales jaunes de laiton ;

2° Le borure Bo^6Al, en grands cristaux lamellaires noirs ;

3° Les cristaux quadratiques au bel éclat adamantin, renfermant du carbone et de l'aluminium ;

4° Un carbure de bore ou probablement plusieurs produits carburés provenant de la transformation à température élevée, en présence du charbon et de l'acide borique en excès, des produits précédents.

FLUORURE DE BORE

(page 441).

Nous avons dit (485) que lorsqu'on étendait d'eau une dissolution concentrée de fluorure de bore dans l'eau, il se déposait de l'acide borique et qu'il restait un liquide acide dans lequel on admettait l'existence d'un acide *hydrofluoborique* $BoFl^3, HFl$. Cette dissolution saturée par les bases donne en effet des sels particuliers appelés fluoborates et dont la formule générale est $BoFl^3, MFl$.

En faisant réagir le fluorure de bore sur l'anéthol $C^{20}H^{12}O^2$, M. Landolph[1] a obtenu un liquide ayant comme composition $BoFl^3,HFl$ distillant vers 130°. Préparé récemment, c'est un liquide limpide qui se décompose très rapidement au contact de l'air humide en acide borique et acide florhydrique. Il attaque le verre à sa température d'ébullition. Sa densité de vapeur 4,79 correspond à 4 volumes ; la densité de vapeur calculée est 4,42.

La solution saturée de fluorure de bore dans l'eau refroidie est un liquide incolore très épais, de densité 1,77, que Gay-Lussac et Thénard ont décrit

[1] *Comptes Rendus*, LXXXVI, p. 601.

comme un acide particulier, l'acide *fluoborique* $BoO^3,HO,3HFl$, et qui, saturé par les bases, donnerait des fluoborates BoO^3, MO, MFl^3.

D'après M. Basarow qui a soumis ce liquide acide à un nouvel examen, ce n'est pas un composé défini, mais une dissolution d'acide borique dans l'acide hydrofluoborique.

Ce liquide acide, chauffé dans un vase de platine, ne passe pas à température constante à la distillation : les liquides qui ont passé de 160° à 200° avaient des densités décroissantes de 1,777 à 1,577. La densité de vapeur prise à 228°, par la méthode de Dumas, est 16,4 par rapport à l'hydrogène. La densité de vapeur, pour la formule ci-dessus et le volume 4, serait 3,59.

Il y aurait par conséquent analogie complète entre les réactions exercées par l'eau sur les fluorures de bore et de silicium.

Avec le fluorure de silicium (408) on a :

$$3Si^2Fl^4 + 2H^2O^2 = Si^2O^4 + 2(Si^2Fl^4,2HFl),$$

pour le fluorure de bore

$$4BoFl^3 + 2H^2O^2 = BoO^3,HO + 3(HFl,BoFl^3),$$

avec cette différence cependant que l'acide borique resterait dissous dans le liquide acide pour s'en séparer lorsque l'on étend la liqueur. Le prétendu acide fluoborique ne différerait d'ailleurs du mélange précédent que par de l'eau :

$$4(BoO^3,HO.3HFl) = BoO^3,HO + 3(HFl,BoFl^3) + 6^2HO^2.$$

DENSITÉS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE SULFURIQUE A + 15° (J. KOLB).

Degrés Baumé.	Densités.	100 parties en poids contiennent				1 litre contient en kilogrammes			
		S^2O^6.	$S^2O^8H^2$.	Acide à 60° Baumé.	Acide à 53° Baumé.	S^2O^6.	$S^2O^8H^2$.	Acide à 60° Baumé.	Acide à 53° Baumé.
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,5	0,007	0,009	0,012	0,015
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,233	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	9,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,1	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,8	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997

DENSITÉS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE SULFURIQUE (*suite*).

Degrés Baumé.	Densités.	100 parties en poids contiennent				1 litre contient en kilogrammes			
		S^2O^6.	$S^2O^8H^2$.	Acide à 60° Baumé.	Acide à 53° Baumé.	S^2O^6.	$S^2O^8H^2$.	Acide à 60° Baumé.	Acide à 53° Baumé.
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,8	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,330
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,672	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	138,8	1,332	1,632	2,088	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,523	1,842	2,358	2,750

DENSITÉS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE (J. KOLB).

Degrés Baumé.	Densité.	100 parties contiennent à 0° HCl.	100 parties contiennent à 15° C			
			HCl.	Acide à 20°.	Acide à 21°.	Acide à 22°.
0	1,000	0,0	0,4	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,4
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,5	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

DENSITÉS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE AZOTIQUE (J. KOLB).

DEGRÉS de l'aréomètre Baumé.	DENSITÉS.	100 p. contiennent à 0°		100 p. contiennent à 15°		DEGRÉS de l'aréomètre Baumé.	DENSITÉS.	100 p. contiennent à 0°		100 p. contiennent à 15°	
		AzO^5,HO.	AzO^5.	AzO^5,HO.	AzO^5.			AzO^5,HO.	AzO^5.	AzO^5,HO.	AzO^5
degrés.						degrés.					
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1	38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3	39	1,372	56.2	48,2	59,6	51,1
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4	40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9	41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6	42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5	43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
22	1,180	27,0	23,1	29,2	25,0	44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5	45	1,454	72,2	61,9	78,4	67,2
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4	46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1	47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6	48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
31	1,275	41,1	35,2	43,5	37,3	49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
32	1,286	42,6	36,5	45,0	38,6	49,5	1,524	90,5	77,6	98,0	84.0
33	1,298	44,4	38,6	47,1	40,4	49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7	50,0	1,532	92,7	79,5		
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5	50,5	1,541	95,0	81,4		
36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3	51,0	1,549	97,3	83.4		
37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1	51,5	1,559	100,0	85,71		

TENSIONS DE LA VAPEUR D'EAU D'APRÈS REGNAULT

(de 10° à $20^{\circ},9$).

TEMPÉRATURE.	TENSION en millimètres de mercure.	TEMPÉRATURE.	TENSION en millimètres de mercure.	TEMPÉRATURE.	TENSION en millimètres de mercure.
$10^{\circ},0$	9,165	$13^{\circ},7$	11,681	$17^{\circ},4$	14,790
1	9,227	8	11,757	5	14,882
2	9,288	9	11,832	6	14,977
3	9,350	$14^{\circ},0$	11,908	7	15,072
4	9,412	1	11,986	8	15,167
5	9,474	2	12,064	9	15,262
6	9,537	3	12,142	$18^{\circ},0$	15,357
7	9,601	4	12,220	1	15,454
8	9,665	5	12,298	2	15,552
9	9,728	6	12,378	3	15,650
$11^{\circ},0$	9,792	7	12,418	4	15,747
1	9,857	8	12,538	5	15,845
2	9,923	9	12,619	6	15,945
3	9,989	$15^{\circ},0$	12,699	7	16,045
4	10,054	1	12,781	8	16,145
5	10,120	2	12,864	9	16,246
6	10,187	3	12,947	$19^{\circ},0$	16,346
7	10,255	4	13,019	1	16,449
8	10,322	5	13,112	2	16,552
9	10,389	6	13,197	3	16,655
$12^{\circ},0$	10,457	7	13,281	4	16,758
1	10,526	8	13,366	5	16,861
2	10,596	9	13,451	6	16,967
3	10,665	$16^{\circ},0$	13,536	7	17,073
4	10,734	1	13,623	8	17,179
5	10,804	2	13,710	9	17,285
6	10,875	3	13,797	$20^{\circ},0$	17,391
7	10,947	4	13,885	1	17,500
8	11,019	5	13,972	2	17,608
9	11,090	6	14,062	3	17,717
$13^{\circ},0$	11,162	7	14,151	4	17,826
1	11,235	8	14,241	5	17,935
2	11,309	9	14,331	6	18,047
3	11,383	$17^{\circ},0$	14,421	7	18,159
4	11,416	1	14,513	8	18,271
5	11,530	2	14,605	9	18,383
6	11,605	3	14,697		

TENSIONS DE LA VAPEUR DE MERCURE D'APRÈS REGNAULT.

TEMPÉRATURE du thermomètre à air.	TENSION en millimètres.	TEMPÉRATURE du thermomètre à air.	TENSION en millimètres.
0°	0,0200	240°	58,82
10	0,0268	250	75,75
20	0,0372	260	96,73
30	0,0530	270	123,01
40	0,0767	280	155,17
50	0,1120	290	194,46
60	0,1643	300	242,15
70	0,2410	310	299,69
80	0,3528	320	368,73
90	0,5142	330	450,91
100	0,7455	340	548,35
110	1,0734	350	663,18
120	1,5341	360	797,74
130	2,1752	370	954,65
140	3,0592	380	1139,65
150	4,2664	390	1346,71
160	5,9002	400	1587,96
170	8,0912	420	2177,53
180	11,00	440	2933,99
190	14,84	460	3888,14
200	19,90	480	5072,43
210	26,35	500	6520,25
220	34,70	520	8264,96
230	45,35		

TABLE DES MATIÈRES

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

CHIMIE INORGANIQUE

LIVRE I

MÉTALLOÏDES

CHAPITRE I

OXYGÈNE. — OZONE.

CHAPITRE II

AZOTE — AIR ATMOSPHÉRIQUE.

CHAPITRE III

HYDROGÈNE. — EAU. — EAU OXYGÉNÉE.

CHAPITRE IV

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE. — AMMONIAQUE. — OXYAMMONIAQUE.

CHAPITRE V

PHOSPHORE, — COMPOSÉS OXYGÉNÉS ET HYDROGÉNÉS DU PHOSPHORE.

CHAPITRE VI

ARSENIC. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS ET HYDROGÉNÉS DE L'ARSENIC.

CHAPITRE VII

SOUFRE. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE.

CHAPITRE VIII

COMPOSÉS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE, L'AZOTE, LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC

CHAPITRE IX

SELENIUM. — TELLURE.

CHAPITRE X

CHLORE. — COMPOSES OXYGENES DU CHLORE. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

CHAPITRE XI

BROME. — IODE. — FLUOR. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS ET HYDROGÉNÉS.

HAPITRE XII

CHLORURES, BROMURES ET IODURES D'AZOTE, DE PHOSPHORE, D'ARSENIC ET DE SOUFRE.

CHAPITRE XIII

BORE ET SES COMPOSÉS.

CHAPITRE XIV

CARBONE.

CHAPITRE XV

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE.

CHAPITRE XVI

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU CARBONE. DÉRIVÉS CHLORÉS. — GAZ DE L'ÉCLAIRAGE.

CHAPITRE XVII

DÉVELOPPEMENTS RELATIFS A LA COMBUSTION. LAMPE DE DAVY. CONSTITUTION DES FLAMMES.

CHAPITRE XVIII

SULFURE DE CARBONE. — CYANOGÈNE. PRINCIPAUX COMPOSÉS DU CYANOGÈNE.

CHAPITRE XIX

SILICIUM ET SES COMPOSÉS.

CHAPITRE XX

CLASSIFICATION DES MÉTALLOIDES.

CHAPITRE XXI

—

NOTES

ADDITIONS

ERRATA

Page 6. D'après les déterminations de M. Troost, la température d'ébullition du cadmium est de 815°.

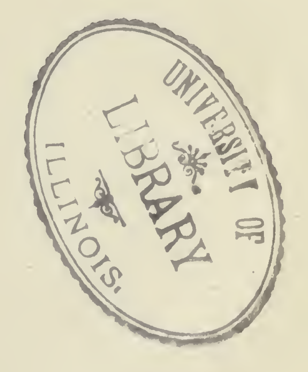
Page 29. L'équivalent 7 du glucinium correspond à la formule de la glucine Gl^2O^3; si, comme on l'admet généralement aujourd'hui, la glucine est un protoxyde, on doit prendre Gl = 4,6; le poids atomique est alors 9,2.

Pages 303-304. Les formules des acides *sélénieux* et *sélénique* doivent être modifiées de la façon suivante :

$$Se^2O^4 \qquad Se^2O^6,H^2O^2.$$

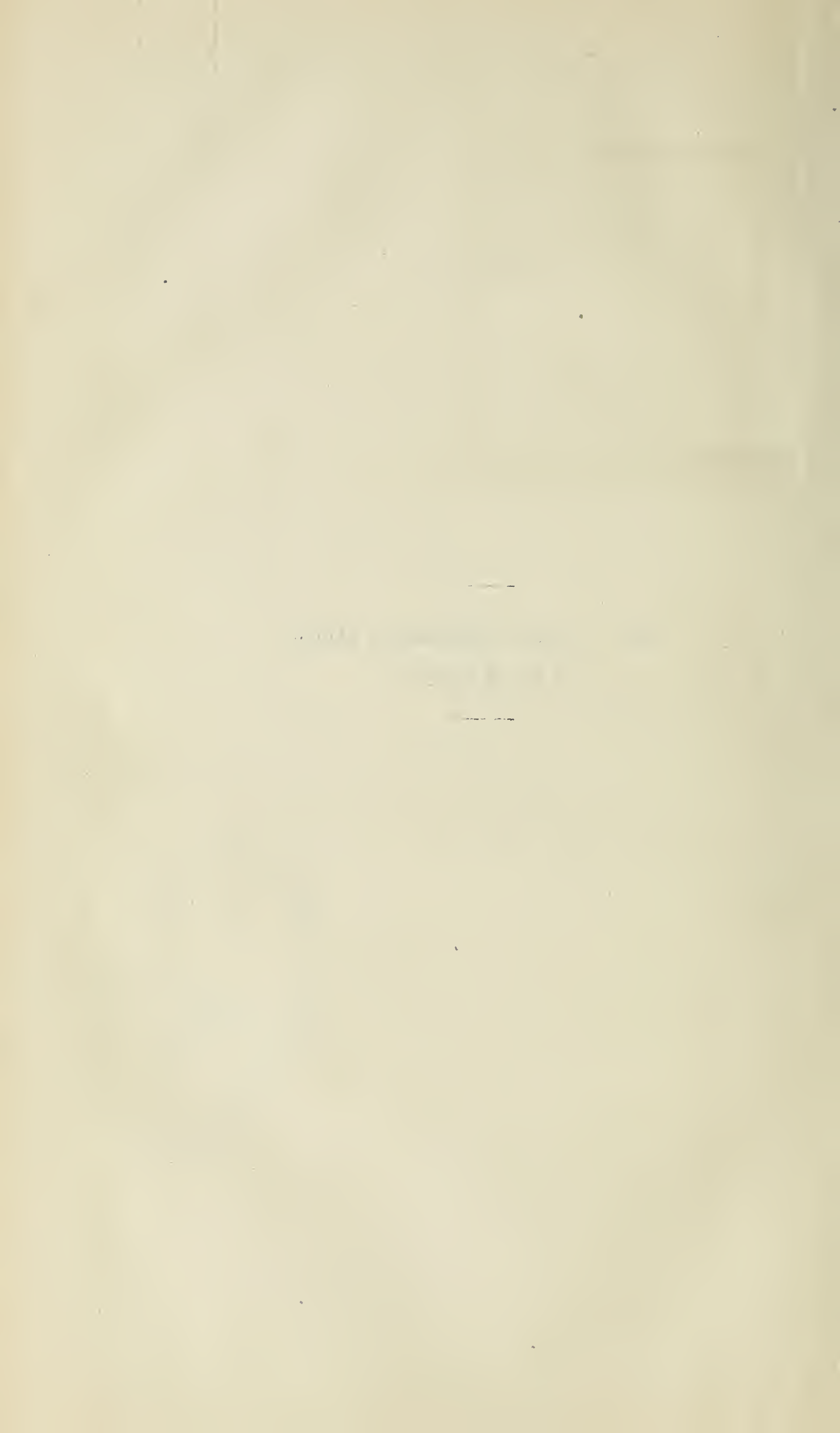
Page 480, *ligne* 12. *Lisez* Kirchkoff.

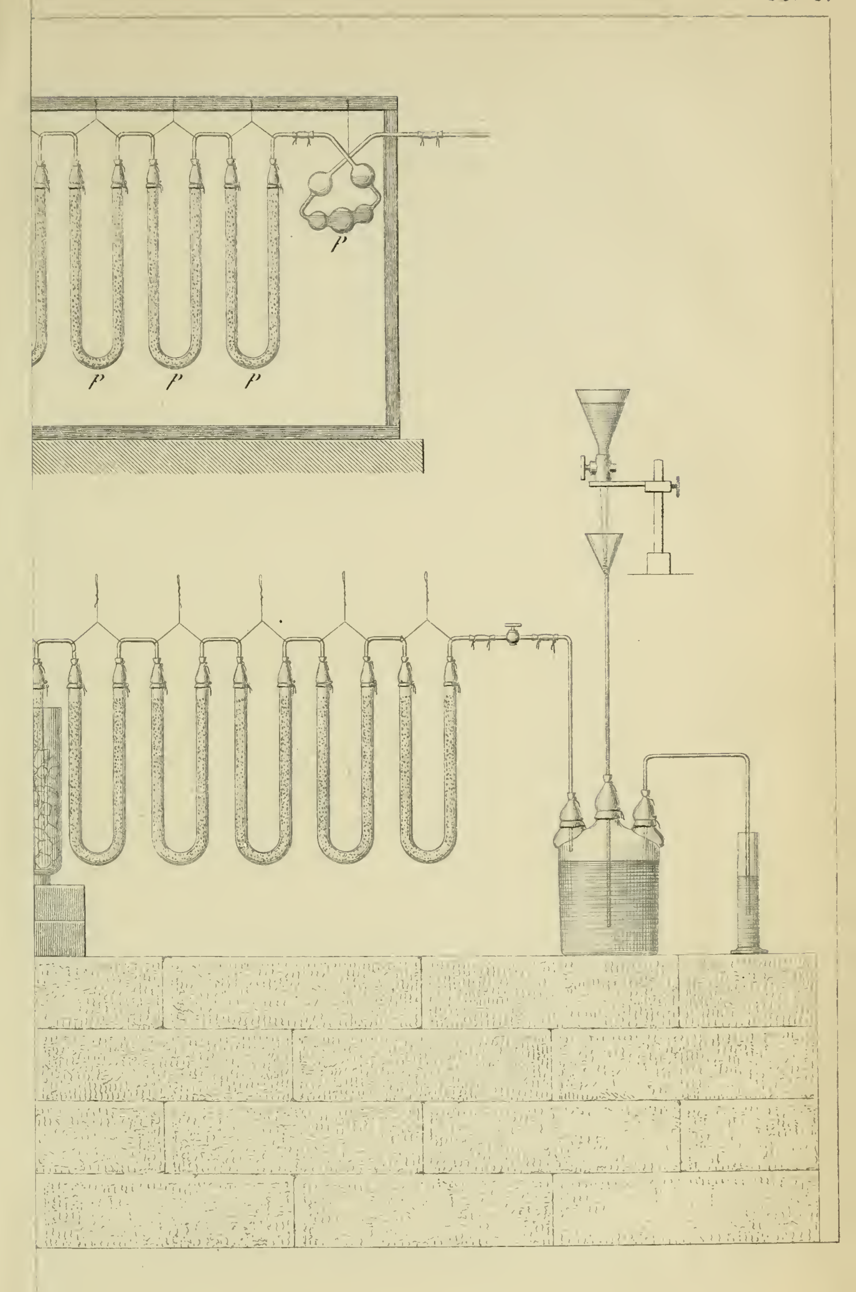
Page 495, *ligne* 2. La densité du sulfure de carbone est 1,293 et non 1,263. Le froid produit par l'évaporation rapide dans le vide de l'étylène liquéfié permet de solidifier le sulfure de carbone à — 116°; le sulfure de carbone fond vers — 110° (Wroblewski et Olszewski).

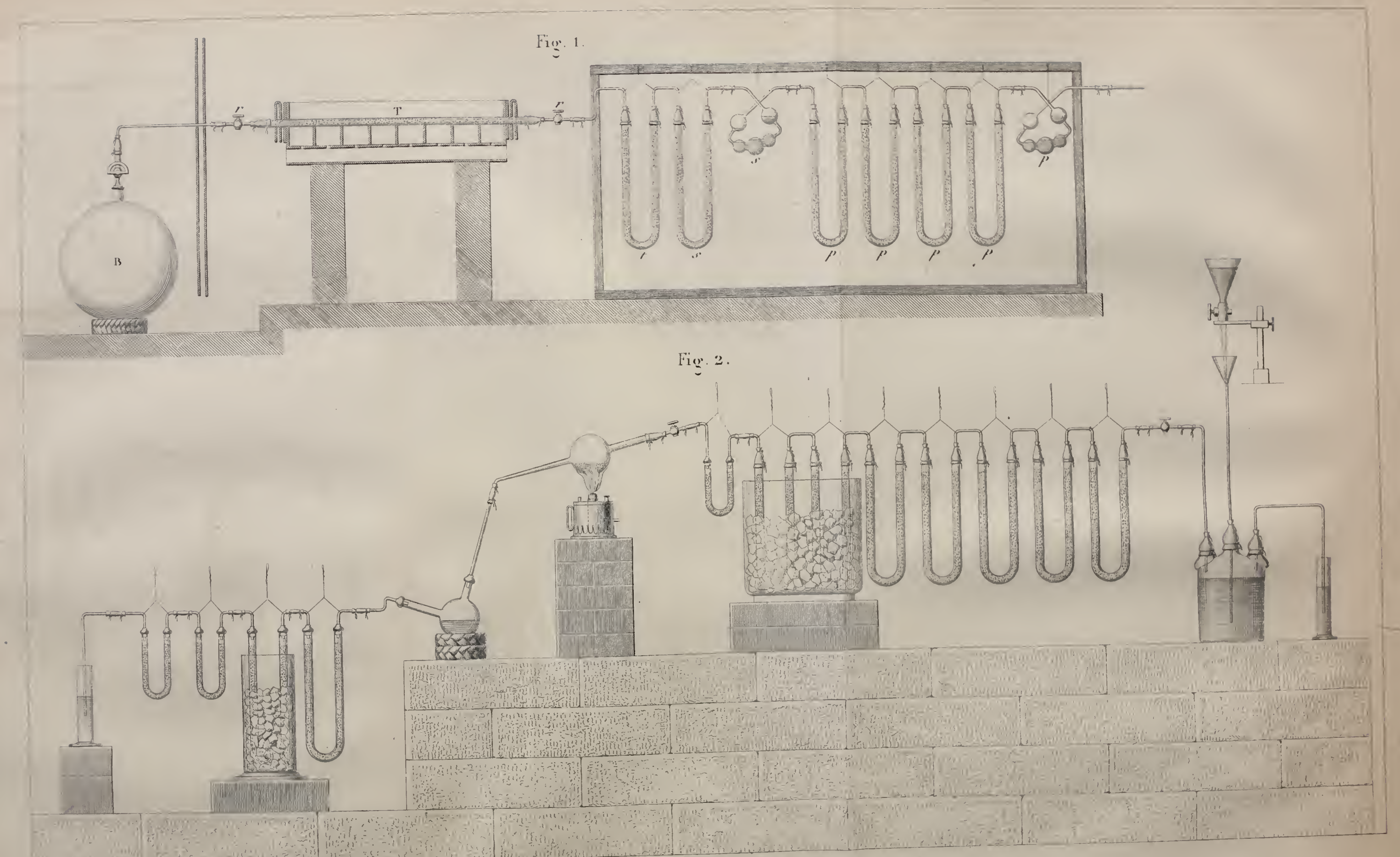




7027. — PARIS. IMPRIMERIE A. LAHURE
9, rue de Fleurus, 9




p
p
p
p


Pl. I.
Fig. 1.
B
r
T
r
t
s
s
p
p
p
p
p
p
Fig. 2.

Pl. II.

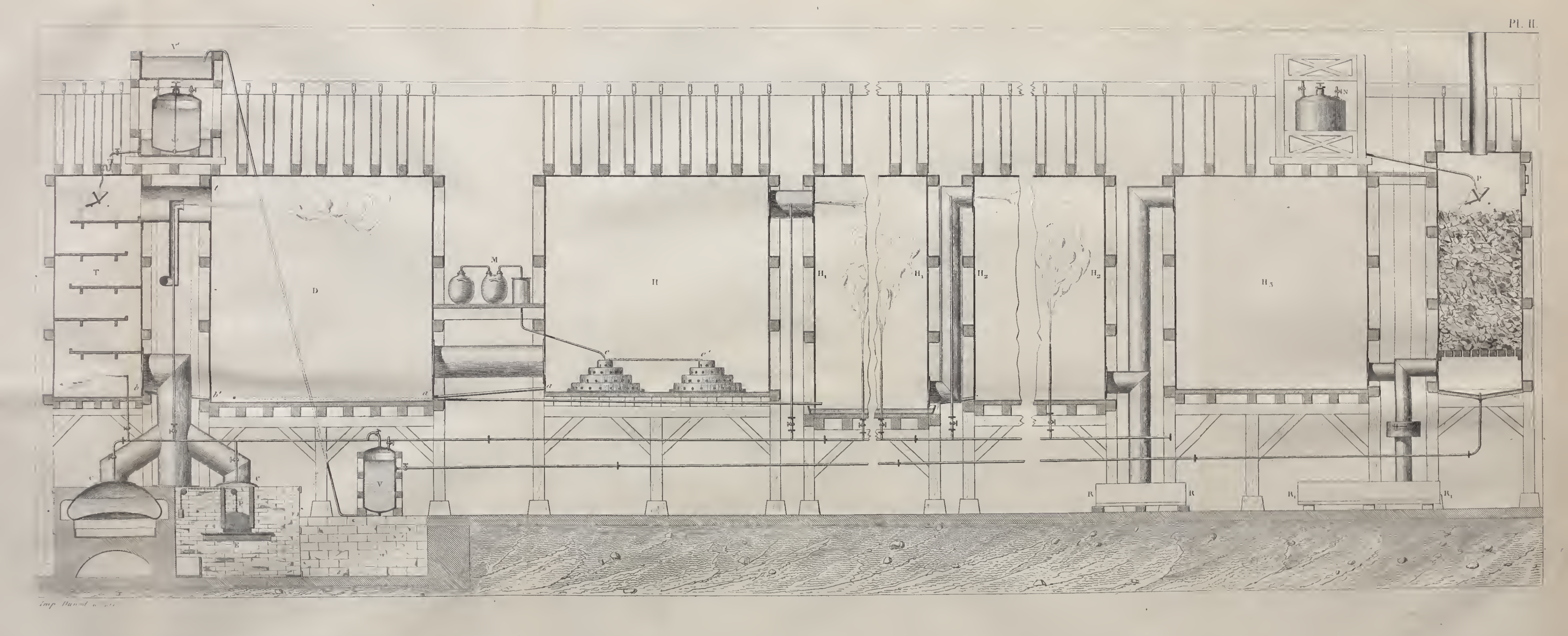
N

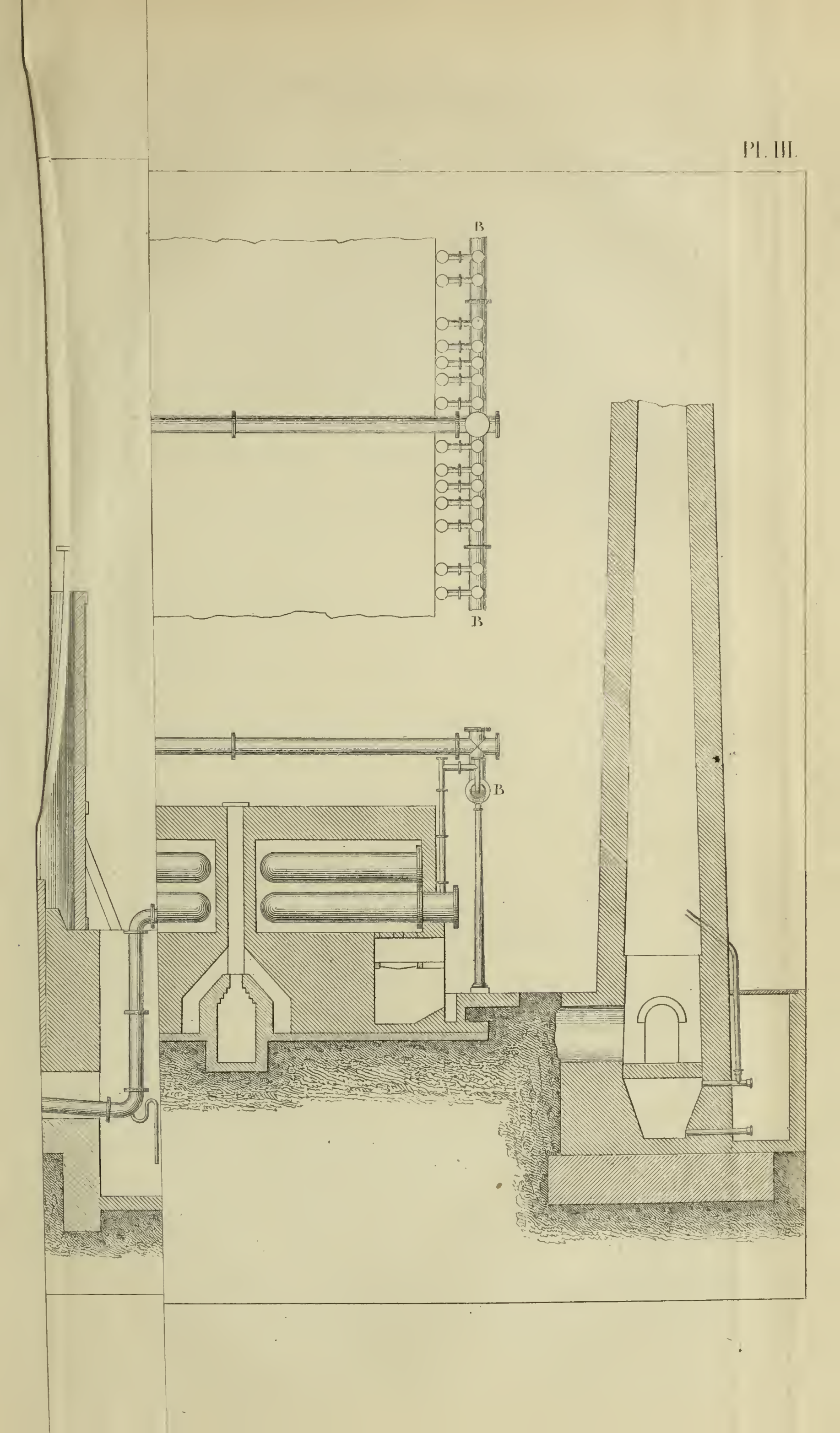
P

H 3

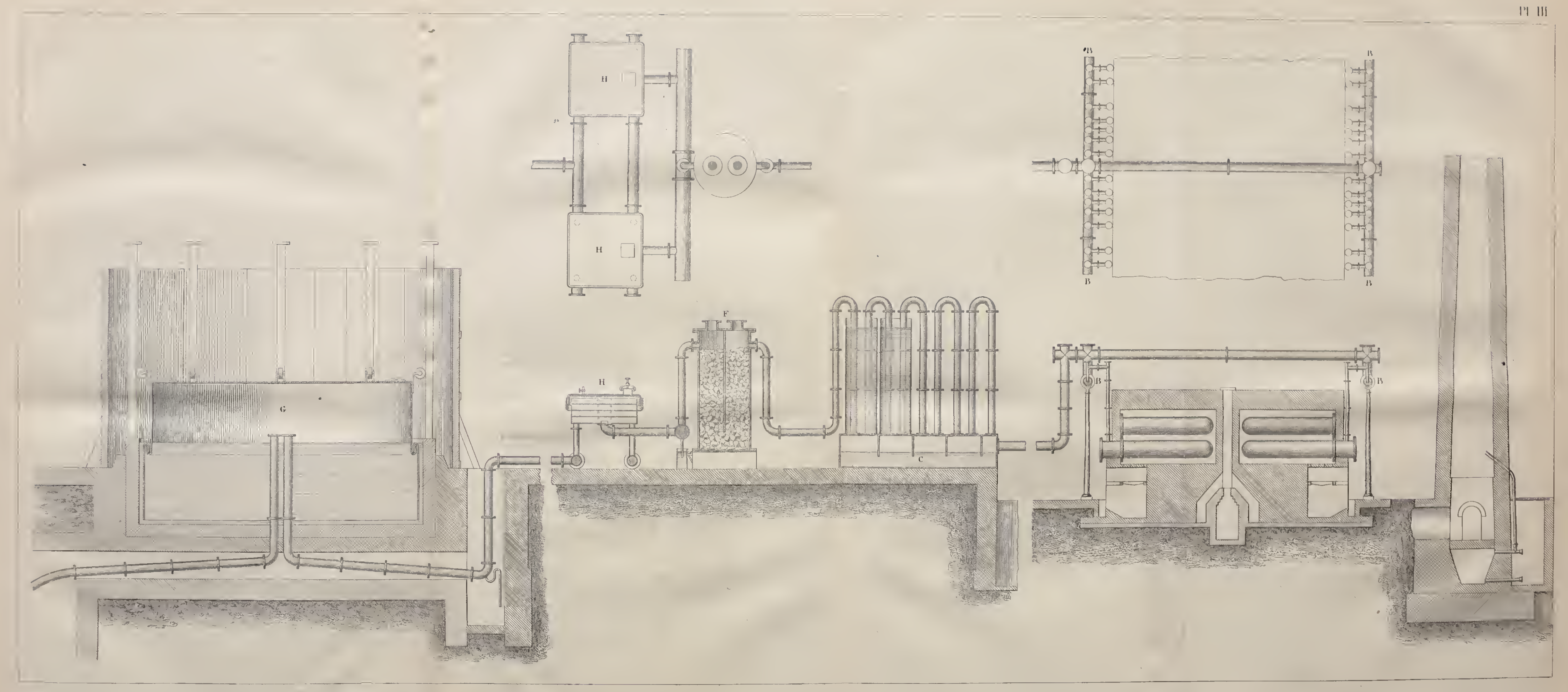
a

R_1 R_1


Pl. II.
V'
T
D
M
H
H_1
H_2
H_3
V
P
E
R
R_1
N

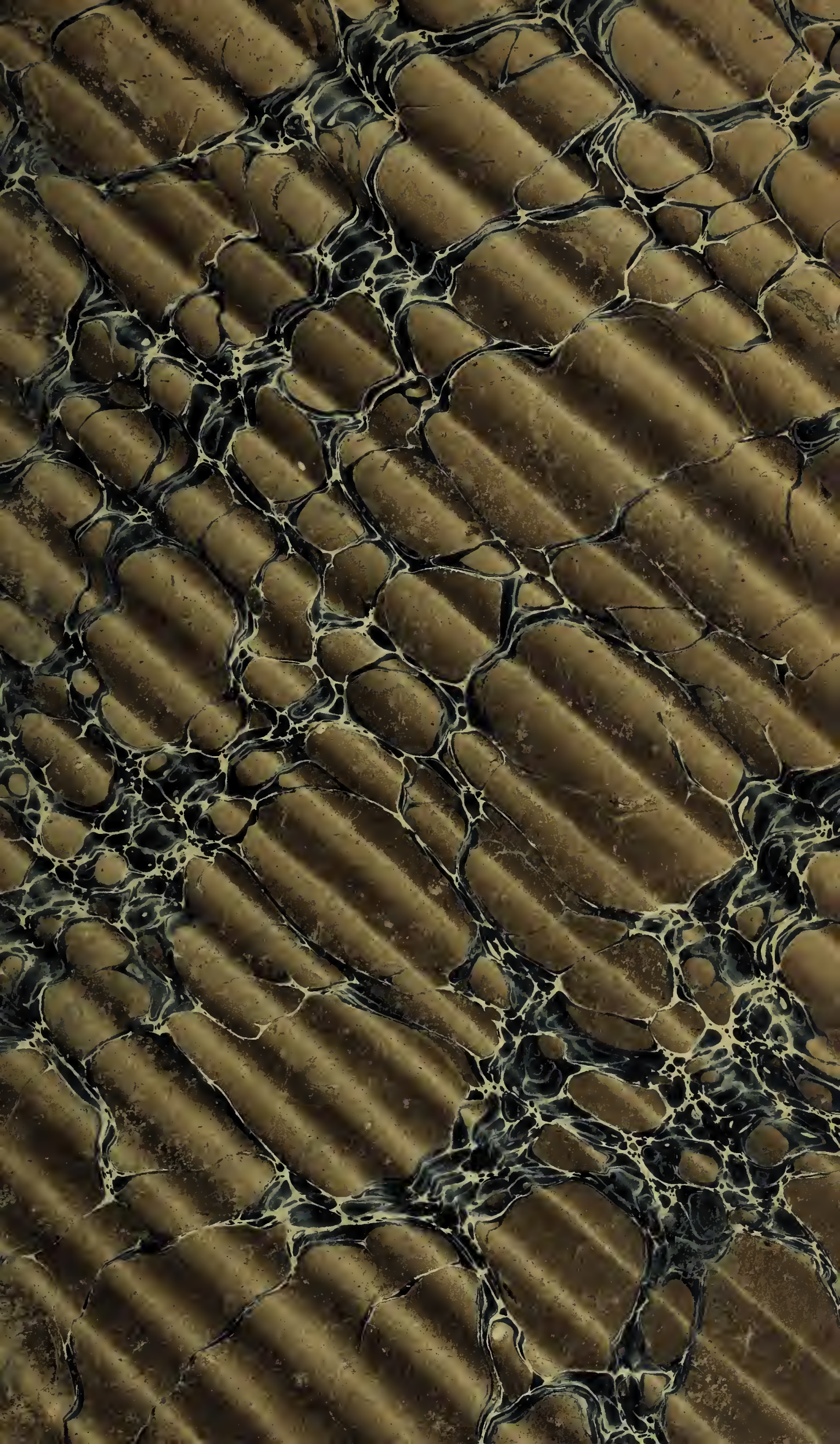

B
B
B

Pl III



7027. — Imprimerie A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.






UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 105805318